

**Zweiwertige Kohlenstoff(0)-Verbindungen:
Quantenchemische Studien zur Bindungssituation und Reaktivität von
Carbodiphosphoranen und Analoga**

Dissertation

zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Ralf Tonner
aus Cochem/Mosel

Marburg/Lahn 2007

Vom Fachbereich Chemie der
Philipps-Universität Marburg als Dissertation am 19.09.2007
angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. Gernot Frenking
Zweitgutachter: Prof. Dr. Stefanie Dehnen

Tag der mündlichen Prüfung war der 21.09.2007.

*Für Melanie,
Johanna und Robin -
mein Leben.*

Vorwort

Mein Dank gilt zunächst dem Betreuer der vorliegenden Arbeit - Prof. Gernot Frenking. Neben seinem untrüglichen Gespür für interessante wissenschaftliche Fragestellungen war insbesondere die Möglichkeit, zu jeder Zeit Ergebnisse und Probleme zu diskutieren für mich von unschätzbarem Wert. Prof. Wolfgang Petz gebührt Dank für viele interessante Diskussionen, die Zusammenarbeit sowie experimentelle Anregungen für diese Arbeit.

In besonderer Erinnerung wird mir die Zusammenarbeit mit Andreas Krapp und Stefan Erhardt bleiben, die weit über kollegiales Miteinander hinausging, dabei dennoch viele wegweisende und fruchtbare, fachliche Diskussionen beinhaltete - und unzählige Espressos.

Folgenden Mitgliedern des Arbeitskreises 35 möchte ich ebenfalls danken: Robin Haunschild für die kollegiale Zusammenarbeit, Greta Heydenrych für die Entrostung meiner Englisch-Kenntnisse und lebhafte Diskussionen; dann Christoph Loschen, Matthias Lein, Philipp Spuhler, Fabienne Bessac und Nikolaus Fröhlich, von denen ich viel lernte und die eine gute Atmosphäre schafften. Prof. Bernhard Neumüller gebührt Dank für die freundschaftliche Zusammenarbeit und die vielen fachlichen Anregungen. Bei Prof. Max Holthausen und Prof. Einar Uggerud möchte ich mich für die Unterstützung und hilfreiche Diskussionen bedanken. Und nicht zuletzt danke ich Peter, dass er in mir die Begeisterung für dieses Fachgebiet weckte.

Meiner Mutter, Andreas Krapp und Robin Haunschild danke ich für das sorgfältige Korrekturlesen dieser Arbeit. Ferner Prof. Stefanie Dehnen für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Des Weiteren möchte ich Thomas Reuter und Gerda Jansonius für die Schaffung einer Umgebung danken, die effizientes Arbeiten überhaupt erst zulässt.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern dafür, dass sie mein Studium finanziell ermöglichten und mich auch in den letzten Jahren wie meine Schwester Katrin ideell und organisatorisch dabei unterstützten, einen akademischen Grad zu erwerben.

Ohne meine Frau Melanie und ihre unermüdliche Unterstützung wäre die Erstellung dieser Arbeit nicht möglich gewesen.

Ralf Tonner, August 2007

Inhaltsverzeichnis

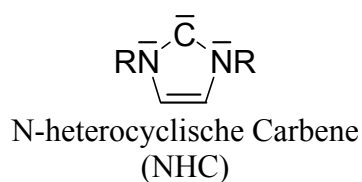
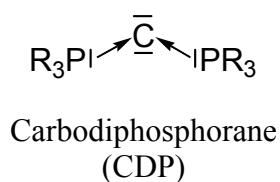
1	Einleitung	1
1.1	Carbodiphosphorane	2
1.1.1	Entwicklung der Bindungsvorstellung	2
1.1.2	Literaturübersicht zu Carbodiphosphoranen und deren Verbindungen	4
1.2	Analoge zweiwertige C(0)-Verbindungen	6
1.2.1	Kohlensuboxid und Phosphoranylidenketene	7
1.2.2	Carbodicarbene und Tetraaminoallene	7
1.2.3	Weitere Analoga	8
1.3	N-heterocyclische Carbene und deren Tautomere	9
2	Fragestellung.....	11
3	Theoretische Grundlagen	13
3.1	Schrödinger-Gleichung	13
3.2	Das Hartree-Fock-Verfahren	15
3.3	Korrelationsmethoden	18
3.4	Dichtefunktionaltheorie	22
3.5	Lösungsmittelleffekte	27
3.6	Basissätze	29
3.7	Relativistik	31
3.8	Geometrieoptimierung	34
3.9	Methoden zur Bindungsanalyse	36
4	Methodik	41
5	Ergebnisse und Diskussion	47
5.1	Methodische Vorarbeiten	47
5.1.1	Einführung	47
5.1.2	Auslöser der Vorarbeiten	47
5.1.3	Vergleichstest für Geometrieoptimierungen	49
5.1.4	Vergleichstest für Dissoziationsenergien	51
5.1.5	Vergleichstest für Eigenschaften	58
5.1.6	Methodik für pK _a -Berechnungen	59
5.1.7	Zusammenfassung	62
5.2	Zweiwertige C(0)- und C(II)-Verbindungen	64
5.2.1	Einführung	64
5.2.2	Geometrien	64
5.2.3	Energien	71
5.2.4	Isomerisierungsreaktionen der Carbodiphosphorane	75
5.2.5	Bindungsanalyse	76
5.2.6	Zusammenfassung	85
5.3	Protonenaffinitäten und pK _a -Berechnungen	86
5.3.1	Einführung	86
5.3.2	Basischste Stellen der untersuchten Moleküle	87
5.3.3	Geometrien ausgewählter Moleküle	87

5.3.4	Protonenaffinitäten und pK_a -Werte der C(0)-Verbindungen	88
5.3.5	Protonenaffinitäten und pK_a -Werte der NHCs	93
5.3.6	Zusammenfassung und Vergleich mit bekannten Superbasen	95
5.4	Addukte mit Lewis-Säuren der Hauptgruppen	96
5.4.1	Einführung	96
5.4.2	Geometrien	96
5.4.3	Dissoziationsenergien	104
5.4.4	Bindungsanalyse	109
5.4.5	$[B_2H_5]^+ - 1Ph$ – Ein Carbodiphosphoran als Vier-Elektronen-Donor	112
5.4.6	Zusammenfassung	116
5.5	Übergangsmetallkomplexe der Carbodiphosphorane und N-heterocyclischen Carbene 117	
5.5.1	Einführung	117
5.5.2	Methodik zur Berechnung der Dissoziationsenergien	118
5.5.3	Geometrien und Energien	119
5.5.4	Bindungsanalyse	123
5.5.5	Zusammenfassung	132
5.6	Übergangsmetallkomplexe der Tautomere der N-heterocyclischen Carbene	134
5.6.1	Einführung	134
5.6.2	Geometrien und Energien	136
5.6.3	Bindungsanalyse	138
5.6.4	Zusammenfassung	147
5.7	Untersuchung experimentell isolierter Übergangsmetallkomplexe	148
5.7.1	Einführung	148
5.7.2	$(AuCl)_2$ -Komplex	148
5.7.3	Ag^+ -Komplexe	152
5.7.4	$[W(CO)_2Tp']^+$ -Komplex	154
5.7.5	$[ReO_3]^+$ -Komplex	156
5.7.6	Nickelcarbonyl-Komplexe	159
5.7.7	Berechnung elektronischer Ligandenparameter	163
5.8	Carbodiphosphorane als Liganden in der Olefinmetathese	168
5.8.1	Motivation und Einführung in den Straub'schen Ansatz	168
5.8.2	Energieprofil der Modellsysteme	169
5.8.3	Energieprofil der Realsysteme	172
5.8.4	Anregungen für Experimentatoren	174
6	Zusammenfassung	175
A	Literaturverzeichnis	179
B	Bezeichner für die berechneten Moleküle	189
C	Abkürzungsverzeichnis	191
D	Anhang	193
E	Geometrien und Energien der berechneten Moleküle	196

1 Einleitung

Den Ausgangspunkt für die Synthese und Untersuchung neuer Verbindungen stellen häufig Überlegungen über strukturelle oder elektronische Beziehungen zu bereits bekannten Substanzen dar. Auch die Interpretation der chemischen Bindung in den neuen Substanzen wird dann zunächst durch diese Beziehungen bestimmt. Doch die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen und Analysen sowie das Auffinden neuer Reaktivitätsmuster können entscheidend dazu beitragen, dieses ursprüngliche Bild zu verändern oder gar neu zu definieren. In der vorliegenden Arbeit ist dieser Prozess für die Substanzklasse der Carbodiphosphorane (CDP) durchlaufen worden und verdeutlicht, wie experimentelle und theoretische Arbeiten sich gegenseitig unterstützen können, um dem Ziel tieferen Verständnisses für Struktur und Reaktivität ein Stück näher zu kommen.

Die zentrale These dieser Arbeit ist die Beschreibung der Carbodiphosphorane als donorstabilisierte, zweiwertige Kohlenstoff(0)-Verbindungen. Dies wird im Folgenden belegt in Abgrenzung zu den N-heterocyclischen Carbenen, die als wichtige Vertreter der zweiwertigen Kohlenstoff(II)-Verbindungen gewählt wurden. Zudem soll das Bindungskonzept auf weitere Moleküle ausgeweitet werden.



1.1 Carbodiphosphorane

Das Hexaphenyl-Carbodiphosphoran¹ ist der erste bekannte Vertreter einer Reihe von Doppelyliden des Phosphors, in dem ein Kohlenstoffatom von zwei Phosphangruppen abgesättigt wird. Nach der Synthese durch Ramirez 1961^[1] wurde diese Substanz zunächst von Matthews und Mitarbeitern untersucht^[2], bevor 1972 die erste Aufklärung einer Kristallstruktur erfolgte^[3]. Die offensichtliche Schwierigkeit, eine einfache Lewis-Formel für diese Spezies zu formulieren, führte zu verschiedenen Vorschlägen zur elektronischen Struktur, die im folgenden Abschnitt chronologisch sortiert vorgestellt werden.

1.1.1 Entwicklung der Bindungsvorstellung

Eine Übersicht der im Laufe der Beschäftigung mit dieser Molekülklasse entwickelten Lewis-Formel-Schreibweisen findet sich in Abbildung 1. Da **L4** und **L5** streng genommen keine Lewis-Formeln darstellen, werden sie nicht durch Resonanzpfeile verknüpft.^[5]

Schon Ramirez und Mitarbeiter interpretierten das von ihnen 1961 neu entdeckte Molekül als Doppelylid (**L1**) – in Analogie zu den einfachen Yliden und aufgrund seiner Eigenschaft, zwei Protonen aufnehmen zu können. Zudem wurde eine zweite Resonanzstruktur angegeben, die die Verwandtschaft zu den Allenen erkennen lässt (**L3**).^[1]

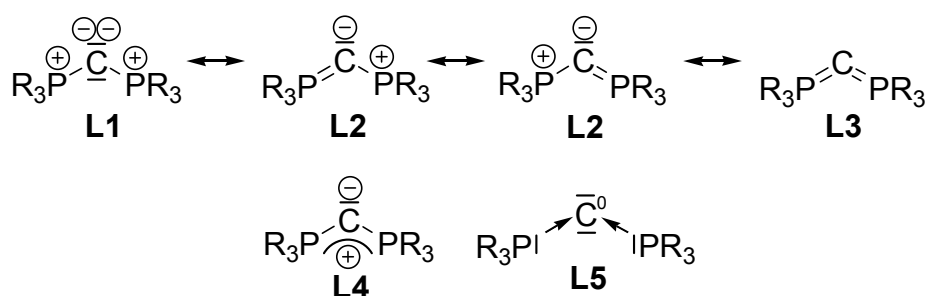


Abbildung 1 Mögliche Lewis-Formeln für Carbodiphosphorane.

¹ Nach IUPAC-Nomenklatur müsste der Name 1,3-bis(triphenyl)-1 λ^5 ,3 λ^5 -diphosphapropadien lauten. Obwohl die Bezeichnung „Phosphoran“ für eine P(V)-Spezies nicht mehr den IUPAC-Nomenklaturregeln entspricht, wird der Trivialname „Carbodiphosphoran“ in dieser Arbeit der Einfachheit halber verwendet.

Der erste Carbodiphosphoran-Übersichtsartikel von Matthews und Birum acht Jahre später^[2] hingegen fokussierte auf die danach lange Zeit vorherrschende Bindungsbeschreibung mit monoylidischer (**L2**) oder allenartiger Schreibweise (**L3**). Die erste Beschreibung der CDP als nacktes Kohlenstoffatom, das von zwei Phosphan-Gruppen stabilisiert wird, ist bei Kaska 1973 zu finden^[4]. Neben Formulierung **L2**, die Wittig-Reaktivität erwarten lässt, und **L3**, die Beziehungen zur Heterocumulene-Chemie herstellt, fand Kaska die Formulierung **L5** in Analogie zu niedervalenten, durch Phosphane stabilisierten Übergangsmetallkomplexen.²

Im Übersichtsartikel von Schmidbaur^[6] aus dem Jahr 1979 finden sich alle erwähnten Ansätze zur Bindungsbeschreibung wieder, wobei der Autor die Schreibweise **L4** in Anbetracht der bis dato bekannten Ergebnisse bevorzugte. Doch auch **L5** wird als „ungewöhnliche Betrachtungsweise“ in diesem Artikel erwähnt. Neben Schmidbaur wurde von Bestmann^[7] und auch Schmidpeter^[8] die Formulierung **L5** neben anderen Resonanzformeln gebraucht.

Nach der bahnbrechenden Arbeit von Gilheany im Jahre 1994^[9] war die Formulierung **L3** aufgrund der vernachlässigbaren Beteiligung von d-Orbitalen an Bindungen von Elementen der zweiten Achterperiode als weniger hilfreich erkannt und neue Konzepte zur Beschreibung von Yliden wurden etabliert – insbesondere die negative Hyperkonjugation^[10]. Dieses Konzept wurde im gleichen Jahr von Sundermeyer und Mitarbeitern verwendet^[11], um einen $[\text{ReO}_3]^+$ -Komplex des Carbodiphosphorans zu beschreiben. 1996 hielt Kolodiazhnyi^[12] die Formulierung **L1** für die vorherrschende Resonanzstruktur.

Jones und Cavell verglichen die Carbodiphosphorane 2005 in einer kombiniert experimentell/theoretischen Arbeit mit den P-heterocyclischen Carbenen, bezeichneten die CDP in ihren Ligandeneigenschaften jedoch als den Carbenen ähnlich. Erst im letzten Jahr veröffentlichten Baceiredo und Mitarbeiter eine ebenfalls zweigleisige Arbeit,^[13] die einige Ideen zur Bindungssituation aus einer nahezu zeitgleichen Teilveröffentlichung dieser Doktorarbeit aufgreift.^[14]

² In einer Reaktion auf die erste Teilpublikation dieser Arbeit schrieb Prof. Kaska, dass er die Lewis-Formel **L5** vor allen Dingen als Blickfang in seinen Publikationen wählte und die theoretische Beschreibung derselben mit Interesse verfolgte.^[5]

Obwohl also schon einige Vorschläge zur Bindungssituation in Carbodiphosphoranen vorlagen, fehlte bislang eine gründliche theoretische Untersuchung dieser Substanzklasse.

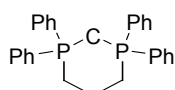
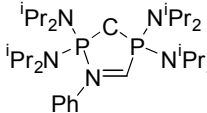
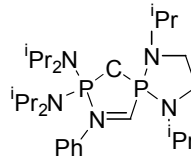
1.1.2 Literaturübersicht zu Carbodiphosphoranen und deren Verbindungen

Nach der ersten Synthese des Hexaphenyl-Carbodiphosphorans sind etliche weitere Vertreter dieser Substanzklasse synthetisiert und charakterisiert worden. Tabelle 1 zeigt alle bis heute strukturell bestimmten Carbodiphosphorane. Das Hexaphenyl-Carbodiphosphoran zeigt Polymorphie und mehrere Kristallformen wurden per Kristallstrukturanalyse (KSA) bestimmt. Von diesen Analysen zeigt die Tieftemperatur-Messung von Hardy und Zink^[15] die geringsten Fehlerbalken und wird in dieser Arbeit als Vergleichsstruktur herangezogen.

Eine erheblich größere Zahl an Verbindungen (siehe Anhang Tabelle D1) wurden vor allem von Schmidbaur sowie Appel per Kernresonanz-Spektroskopie identifiziert. Bei Anwendung dieser Analysemethode ist jedoch Vorsicht geboten.³

Im Hinblick auf die chemischen Eigenschaften der Carbodiphosphorane stehen insbesondere die Addukte mit Hauptgruppen- und Übergangsmetallverbindungen im Vordergrund. Die kristallographisch belegten Strukturen der Mono-Addukte zeigt Tabelle 2, während die Di-Addukte in Tabelle 3 aufgeführt sind. In den Reihen der

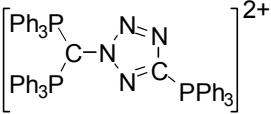
Tabelle 1 Durch Kristallstrukturanalyse charakterisierte Carbodiphosphorane.

Eintrag	CDP	Ref.	Eintrag	CDP	Ref.	Eintrag	CDP	Ref.
1.	$C(PMe_3)_2$ [a]	[16]	4.	$C(PPh_2Me)_2$	[17,18]	7.	$C(P(NMe_2)_3)_2$	[19]
2.	$C(PPh_3)_2$	[3,15,20]	5.	$C(P((CF_3)_2SO)(NEt_2)_2)$	[21]	8.	$C(P(NMe_2)_2F)_2$	[22]
3.		[18,23]	6.		[24]	9.		[24]

[a] Elektronenbeugungsstruktur

³ Der von Kaska und Mitarbeitern^[4] publizierte $W(CO)_5$ -Komplex des Hexaphenyl-Carbodiphosphorans konnte von Prof. Petz trotz mehrerer Ansätze nicht reproduziert werden. Auch Kaska weist schon auf die Labilität dieses hypothetischen Komplexes hin.

Tabelle 2 Durch Kristallstrukturanalyse charakterisierte Mono-Addukte der Carbodiphosphorane.

A-C(PPh ₃) ₂ mit A =	Referenz	A-C(PPh ₃) ₂ mit A =	Referenz	A-C(PPh ₃) ₂ mit A =	Referenz
H ⁺ [a]	[27,28]	[PBU ₂ H] ⁺	[29]	[CuCp*]	[30]
C(NPh) ₂	[31]	[PMe ₃] ⁺ [c]	[32]	[CuCl]	[30]
 ²⁺	[33]				
CO ₂	[35]	Cl ⁺	[28,34]	[PdCl(allyl)] ^[d]	[24]
(CF ₃) ₂ CO ^[b]	[26]	Se	[36]	[RhCl(nbd)] ^[d]	[24]
COS	[38]	InMe ₃	[28]	[Rh(PMe ₃) ₂ H] ^[e]	[37]
CS ₂	[35]	I ⁺	[39]	[Pt(cod)] ^[e]	[40]
AlBr ₃	[28]			[W(CO) ₂ TP] ^[c]	[41]
		[Ni(CO) ₂]	[42]	[ReO ₃] ⁺	[11]
		[Ni(CO) ₃]	[42]	[Au-C≡C-Aryl]	[43]

[a] Für diese Substanz werden 11 Datensätze in der CCDC gefunden.

Zitiert ist die erste charakterisierte Struktur und die mit dem niedrigsten R-Wert.

[b] Auch mit cyclischem CDP synthetisiert.^[44]

[c] CDP ist hier C(PMe₃)₂.

[d] CDP ist 9. Eintrag in Tabelle 1.

[e] Es tritt Orthometallierung an einem Phenylring des Carbodiphosphorans auf.

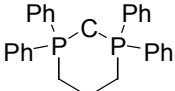
Mono-Addukte ist die Verbindung mit Hexafluoro-Aceton hervorzuheben, die 1967 synthetisiert^[25] und ein Jahr später als erstes isolierbares Intermediat einer Wittig-Reaktion charakterisiert wurde^[26].

Die hohe Nukleophilie und Basizität der Carbodiphosphorane ließ interessante Ligandeneigenschaften gegenüber Metallen erwarten,^[6] sodass in den 1970er und 80er Jahren ein großer Teil der Literatur entstand. Ein Indiz für die erwartete Anwendungsbreite ist die Anmeldung von über einem Dutzend Patenten, die CDP oder Addukte beinhalten – das jüngste von 2005^[19].

Eine der entdeckten Kristallmodifikationen erfuhr zudem gesteigertes Interesse^[3, 16, 20, 21] aufgrund ihrer Tribolumineszenz⁴, die in Zeiten des kalten Krieges als wichtiger Effekt für panzerbrechende Waffen gehandelt wurde.^[5] Da diese Eigenschaft auf den ungewöhnlich flexiblen PCP-Bindungswinkel zurückgeführt wurde,^[45] konzentrierten sich theoretische Arbeiten bezüglich der Carbodiphosphorane auf die Untersuchung dieses zentralen Parameters. Neben Glidewell, der eine ganze Serie von X-Y-X Strukturen mit semiempirischen Methoden untersuchte^[46-48], wurde von Carroll und

⁴ Als tribolumineszent beschreibt man einen Kristall, der unter Druck oder Reibung Licht abgibt.

Tabelle 3 Durch Kristallstrukturanalyse charakterisierte Di-Addukte der Carbodiphosphorane.

(A,B)-CDP mit			
A	B	CDP	Referenz
H ⁺	H ⁺	C(PMe ₃) ₂	[49]
H ⁺	H ⁺	C(PPh ₃) ₂	[50-52]
H ⁺	Au(C ₆ F ₅) ⁺	C(Ph ₂ Me) ₃	[53]
D ⁺	CH ₂ -O-CD ₃ ⁺	C(Ph ₂ Me) ₃	[54]
AuCl	AuCl	C(PPh ₃) ₂	[43]
H ⁺	H ⁺		[55]

Titus 1977 die erste, gleichfalls semiempirische Beschreibung der Carbodiphosphorane gegeben^[27].

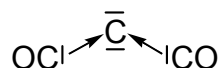
Obwohl diese Methoden die P-C-P-Einheiten zum Teil als linear berechneten^[48] sind die qualitativen Aussagen hilfreich. Albright und Mitarbeiter beschrieben die Bindung in den Carbodiphosphoranen schon 1980^[56] mit einem MO-Schema, das später den Namen „negative Hyperkonjugation“ bekam^[10]. Die einzigen theoretischen Beschreibungen von Verbindungen der Carbodiphosphorane sind aus einer Kooperation von Petz und Frenking erwachsen und behandeln die ungewöhnlichen Nickelcarbonyl-Komplexe^[26] sowie das CS₂- und CO₂-Addukt der CDP und deren Komplexchemie^[35,57].

Die Syntheserouten zu Carbodiphosphoranen sind nach der ersten Synthese von Ramirez^[1] erheblich verbessert worden. Die chemischen Eigenschaften der so dargestellten Carbodiphosphorane werden vor allen Dingen von der hohen Nukleophilie, der starken Basizität und der Hydrolyseempfindlichkeit bestimmt. Für eine Zusammenstellung experimenteller Arbeiten sei auf Referenzwerke^[58-60], die Übersichtsartikel von Kolodiazhnyi^[13, 29], Schmidbaur^[61] und Kaska^[62] sowie das Buch „Ylides and Imines of Phosphorous“^[63] verwiesen.

1.2 Analoge zweiwertige C(0)-Verbindungen

Ausgehend von der These des donorstabilisierten Kohlenstoff(0)-Atoms ergeben sich analoge Verbindungen als weitere Untersuchungsobjekte. An dieser Stelle sei die Literatur zu den in dieser Arbeit analysierten Verbindungen zusammengefasst.

1.2.1 Kohlensuboxid und Phosphoranylidenketene

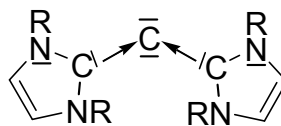


Das 1906 von Diels^[64] entdeckte C_3O_2 ist bis heute Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Untersuchungen.^[65-68] Schon der Entdecker erkannte die Verwandtschaft der Verbindung, deren Struktur in fester Phase erst 2001 aufgeklärt wurde^[69], mit den Metallcarbonylen. Sowohl photochemische Studien als auch Reaktionen mit Übergangsmetallkomplexen zeigen deutlich die Reaktivität als einzelnes Kohlenstoffatom, das durch Verlust der CO-Gruppen entsteht.^[70-72] Auch die theoretische Untersuchung des protonierten Kohlensuboxids $[HC(CO)_2]^+$ ergab ein Donor-Akzeptor-Bild der Bindungssituation.^[73]

Kohlensuboxid wird häufig als Prototyp eines quasilinearen Moleküls betrachtet.^[69] Das heißt, die Gleichgewichtsstruktur ist zwar linear, aber die Beugung der linearen Einheit erfordert so wenig Energie, dass sie selbst bei Raumtemperatur stark angeregt ist. Für C_3O_2 zeigen neuere Messungen^[74] einen Wert von circa 20 cm^{-1} für die Beugungsschwingung an. Diese Beobachtung wird durch theoretische Arbeiten auf hohem Niveau gestützt, die eine stark methodenabhängige Beschreibung des Bindungswinkels ergeben. Die zuverlässigste Geometrie, die auf CCSD(T)/cc-pVQZ-Niveau berechnet wurde, zeigt einen CCC-Winkel von ca. 150° .^[75]

Ein interessantes Bindeglied zwischen Kohlensuboxid und den Carbodiphosphanen stellen die Phosphoranylidenketene $(R_3P-C-CO)$ ^[76-78] dar, deren Phenylderivat ($R = Ph$) ebenfalls in dieser Arbeit untersucht wird.

1.2.2 Carbodicarbene und Tetraaminoallene



Die Suche nach starken σ -Donoren, die das zentrale Kohlenstoffatom stabilisieren können, führte schnell zu den im nächsten Abschnitt ausführlicher behandelten N-heterocyclischen Carbenen, die in ihren Ligandeneigenschaften häufig mit

Phosphanen verglichen werden. Die Carbodicarbene (CDC)⁵ sind in neutraler Form bisher unbekannt, jedoch wurde eine protonierte Spezies von Kuhn und Mitarbeitern isoliert.^[79] Dieser Verbindungsklasse wird aufgrund ihrer vielversprechenden Eigenschaften verstärkte Aufmerksamkeit gewidmet. Die offenkettigen Analoga der CDCs, die Tetraaminoallene (TAA) wurden bereits vor einiger Zeit untersucht^[80-83] und werden auch für die Analyse in dieser Arbeit berücksichtigt.

1.2.3 Weitere Analoga

Durch Substitution von Zentralatom und Phosphangruppe des Carbodiphosphorans lassen sich etliche isoelektronische Analoga konstruieren, von denen die wichtigsten hier kurz erwähnt seien. Das bekannteste Analogon ist das Bis(triphenylphosphin)iminium-Kation (PPN) $[\text{R}_3\text{P}=\text{N}=\text{PR}_3]^+$, in dem das zentrale Kohlenstoffatom formal durch ein positiv geladenes Stickstoffatom ersetzt wird. Diese Verbindung wurde 1961⁶ von Appel synthetisiert^[85] und neun Jahre später strukturell aufgeklärt^[86]. Bis heute gibt es über 800 Kristallstrukturanalysen mit dieser Substanz,^[87] da sie in der Organometallchemie ein beliebtes, nicht koordinierendes Kation darstellt. Ein Überblick über diese Stoffgruppe sowie die isoelektronischen Phosphoran-Imine ($\text{R}_3\text{P}=\text{N}-\text{R}$) findet sich bei Dehnicke und Weller.^[88] Ferner ist das Phosponium-Analogon des PPN bekannt.^[8]

Als eines der wenigen Analoga der Carbodiphosphorane, in denen die Phosphoratome durch schwere Homologe ersetzt sind, wurde das Carbodiarsoran erwähnt.^[89] Jedoch erfolgte weder eine röntgenographische Charakterisierung noch eine Folgepublikation. Auch ein gemischtes $\text{C}(\text{PPh}_2\text{Me})(\text{AsPh}_2\text{Me})$ wurde beschrieben.^[90] Ein deprotoniertes Mono-Ylid $[\text{R}_3\text{P}=(\text{RC}:)]^-$ ist ebenso isoelektronisch zum CDP und besitzt zwei freie Elektronenpaare am Kohlenstoffatom. Die hier aufgeführten Analoga werden in dieser Arbeit nicht untersucht und auch die Bis(phosponato)-Verbindungen, deren Eigenschaften als geminale Dianionen in jüngster Zeit theoretisch und experimentell von Mézailles und Mitarbeitern untersucht wurden,^[91] werden nicht berücksichtigt.

⁵ Ein halbsystematischer Name für das Stammsystem wäre Carbodiimidazol-2-yliden (oder Bis(2-Imidazolyl)-methylid). In dieser Arbeit wird die allgemeinere Bezeichnung verwendet.

⁶ Schon drei Jahre zuvor war von Groeneveld und Mitarbeitern das Hexachloro-Derivat beschrieben worden.^[84]

Erwähnenswert ist an dieser Stelle noch die theoretische Arbeit von Sgamellotti und Mitarbeitern^[92] zum Siliziumanalogon des Kohlensuboxids ($\text{Si}(\text{CO})_2$), in der jene Substanz als Donor-Akzeptor-Verbindung beschrieben wird.

1.3 N-heterocyclische Carbene und deren Tautomere

Die N-heterocyclischen Carbene (NHC) haben einen beispiellosen Siegeszug als vielfältige Liganden in der Übergangsmetallchemie geführt. Die ersten Übergangsmetallkomplexe mit NHC-Liganden wurden schon 1968 von Öfele^[93,94] und Wanzlick^[95] dargestellt. Doch erst die Isolierung eines stabilen, kristallisierbaren NHCs durch Arduengo und Mitarbeiter^[96] führte zu zahllosen Nachfolgearbeiten. Es existieren etliche Übersichtsartikel, die sich mit der Synthese und Verwendung der NHCs beschäftigen.^[97-103] Auch die Hauptgruppenverbindungen der NHCs wurden zusammengefasst.^[103] Besonderes Augenmerk liegt hierbei auf dem Verständnis der sterischen und elektronischen Eigenschaften der NHCs, vor allem im Vergleich zu den Phosphanen.^[99,104,105] Im Allgemeinen werden NHCs als starke σ -Donoren betrachtet, die nur geringe π -Wechselwirkungen in Komplexen aufweisen. Die Annahme, dass letztere Wechselwirkung komplett vernachlässigt werden kann, widerlegen jüngere theoretische^[104,106] und experimentelle^[107] Arbeiten, die sowohl π -Akzeptor-, als auch π -Donoreigenschaften der NHCs diskutieren, in Übereinstimmung mit früheren theoretischen Überlegungen.^[108,109] Aufgrund ihrer herausragenden Bedeutung als zweiwertige Kohlenstoffverbindungen stellen die NHCs gute Vergleichsverbindungen für die Carbodiphosphorane dar, die in der Vergangenheit häufig in ihren Eigenschaften mit Carbenen verglichen wurden.

Als Tautomere zu den N-heterocyclischen Carbenen sind die Imidazoline und die anormalen NHCs denkbar. Während erstere zahllose Übergangsmetallkomplexe bilden^[110], sind letztere mit dem Carbenatom in C4/C5-Position noch nicht sehr gründlich erforscht.^[111] Einige Arbeiten jedoch weisen auf eine noch stärkere σ -Donorfähigkeit^[99,112] und höhere Protonenaffinität^[113] als bei den normalen NHCs hin. In einer Erweiterung des Kernthemas der Promotion wurden Übergangsmetallkomplexe der drei Tautomere analysiert.

2 Fragestellung

Das Ziel dieser Arbeit ist, die Bindungssituation in Carbodiphosphoranen und analogen Molekülen aufzuklären und mittels theoretischer Analysemethoden qualitativ und quantitativ zu erfassen. Geleitet werden diese Untersuchungen von der These, dass Carbodiphosphorane als donorstabilisierte, zweiwertige Kohlenstoff(0)-Verbindungen beschrieben werden können.

Neben der Analyse der Moleküle selbst soll die chemische Reaktivität der Verbindungen, die sich aus dem erarbeiteten Bindungskonzept ergibt, ein weiterer Schwerpunkt sein. Dabei sollen einerseits systematische Untersuchungen an Modellkomplexen durchgeführt werden und andererseits experimentell interessante Verbindungen bindungstheoretisch untersucht werden.

Sowohl die Ideen, die durch die Arbeiten von Prof. Petz und Mitarbeitern in diese Arbeiten eingeflossen sind, als auch die Anregungen für zukünftige Experimente, die sich durch die Bindungsanalysen ergeben, stellen einen wichtigen Aspekt dieser Arbeit dar.

Die N-heterocyclischen Carbene werden für einige Teile der Arbeit als typische Vertreter bekannter Kohlenstoff(II)-Spezies untersucht. Der Vergleich soll helfen, die Carbodiphosphorane als eigenständige Stoffklasse herauszuarbeiten.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Schrödinger-Gleichung

Molekülstrukturen und chemische Reaktionen können ohne Berücksichtigung der Quantenmechanik nicht vollständig verstanden werden, da Quanteneffekte auf molekularer Ebene eine entscheidende Rolle spielen. Ausgangspunkt für die meisten quantenchemischen Berechnungen ist die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung^[114]

$$\hat{H}\Psi = E\Psi . \quad (1)$$

Diese von Schrödinger 1926 postulierte Eigenwertgleichung fußt darauf, dass es eine Wellenfunktion Ψ gibt, die von den Orts- und Spin-Koordinaten aller Teilchen des betrachteten Systems abhängt und alle möglichen Informationen über das System enthält. Diese Annahme wird auch als das erste Postulat der Quantenmechanik bezeichnet. Eine möglichst genaue Kenntnis der Wellenfunktion Ψ , die im Folgenden als reell angenommen wird, ist Voraussetzung für die Bestimmung aller Eigenschaften des Systems.

Ein weiteres Postulat ist die Existenz eines Operators zu jeder Observablen sowie einer zugehörigen Eigenwertgleichung. So kann etwa durch Anwendung des Hamilton-Operators auf die Wellenfunktion die Energie des Systems bestimmt werden. Die Schrödinger-Gleichung verknüpft beide Größen miteinander. Der Hamilton-Operator ist ein Integro-Differential-Operator für ein System aus N Elektronen und M Kernen, dessen nicht-relativistische, zeitunabhängige Form in atomaren Einheiten lautet:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= - \sum_A^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} . \\ &= \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} . \end{aligned} \quad (2)$$

Hier beschreibt der erste Term die kinetische Energie der Kerne und der zweite Term die kinetische Energie der Elektronen. Der dritte Term ist die Kern-Kern-Abstoßung (beim Kernabstand R_{AB}), der vierte Term die Kern-Elektron-Anziehung (beim Abstand r_{iA}) und der letzte Term die Abstoßung zweier Elektronen voneinander beim Abstand r_{ij} . Die Wellenfunktion selbst hat keine physikalische Bedeutung, jedoch die elektronische Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(r)$, die nach Born als Betragsquadrat der Wellenfunktion gegeben ist und meist als Elektronendichte bezeichnet wird.

$$\rho(r) = \int |\Psi(r)|^2 dr \quad (3)$$

Der Spin des Elektrons muss im Fall der nicht-relativistischen Quantenmechanik *ad hoc* eingeführt werden - im Folgenden wird dies durch die Koordinatenwahl berücksichtigt.⁷ Bei der Formulierung der Schrödinger-Gleichung werden bereits zwei wichtige Vereinfachungen gemacht: (i) Vernachlässigung relativistischer Effekte und (ii) die Annahme einer Zeit-Unabhängigkeit des Systems. Ist Bedingung (ii) nicht erfüllt, muss mit der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung gearbeitet werden.

$$\hat{H}(\tau)\Psi(\tau,t) = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(\tau,t)}{\partial t} \quad (4)$$

Doch auch die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung mit nicht-relativistischem Hamilton-Operator ist für mehr als zwei Teilchen nicht mehr analytisch lösbar, sodass weitere Näherungen eingeführt werden müssen.

Die wichtigste Näherung, die von der Mehrheit der quantenchemischen Methoden genutzt wird, ist die Born-Oppenheimer-Näherung^[115]. Hier wird angenommen, dass die kinetische Energie der Kerne aufgrund ihrer erheblich größeren Masse im Vergleich zur kinetischen Energie der Elektronen vernachlässigt werden kann und in der Konsequenz die Kern-Kern-Abstoßung konstant ist. Die Schrödinger-Gleichung vereinfacht sich somit zur elektronischen Schrödinger-Gleichung, die nur noch parametrisch von den Kernkoordinaten abhängt:

⁷ Die kartesischen Koordinaten (x, y, z) werden im Folgenden mit dem Vektor r bezeichnet. Tritt die Spinkoordinate hinzu, wird die Bezeichnung τ verwendet.

$$\hat{H}_R \Psi_R(\mathbf{r}) = E_R \Psi_R(\mathbf{r}) \quad (5)$$

mit dem nicht-relativistischen Hamilton-Operator im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung

$$\hat{H}_R = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}. \quad (6)$$

Für die Gesamtenergie-Berechnung wird die Kern-Kern-Wechselwirkung als klassische Coulomb-Abstoßung zweier Punktladungen berechnet und als konstante Größe hinzuaddiert.

$$\hat{H} = \hat{H}_R + V_{NN} \quad (7)$$

Für Ausführungen, die über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen, sei auf gängige Lehrbücher der Quantenchemie verwiesen.^[116-121]

3.2 Das Hartree-Fock-Verfahren

Der erste Ansatz zur *ab-initio*-Berechnung von Moleküleigenschaften, der breite Anwendung fand, ist das Hartree-Fock-Verfahren (HF).^[122-124] Es bildet die Grundlage für die meisten quantenchemischen Methoden. Die Anforderungen an eine Näherungswellenfunktion zur Beschreibung eines Mehrteilchensystems sind die Einhaltung (i) der Normierungsbedingung

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(\tau)|^2 d\tau = 1 \quad (8)$$

und (ii) des Antisymmetrieprinzips. Danach muss eine Wellenfunktion von Fermionen antisymmetrisch gegenüber dem Austausch der Koordinatensätze zweier Teilchen sein. In der als Pauli-Verbot formulierten Form heißt das, zwei Elektronen dürfen nicht dieselben Quantenzahlen besitzen.

$$\Psi(\tau_1, \dots, \tau_i, \dots, \tau_j, \dots, \tau_N) = -\Psi(\tau_1, \dots, \tau_j, \dots, \tau_i, \dots, \tau_N) \quad (9)$$

Die von Fock als Linearkombination von Produkten von Orbitalen aufgestellte Wellenfunktion Ψ^{HF} erfüllt diese Randbedingungen und wird als Slater-Determinante^[125] bezeichnet.

$$\Psi^{HF}(\tau_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\tau_1) & \cdots & \cdots & \phi_n(\tau_1) \\ \vdots & & & \vdots \\ \vdots & & & \vdots \\ \phi_1(\tau_N) & \cdots & \cdots & \phi_n(\tau_N) \end{vmatrix} \quad (10)$$

Um nun die Slater-Determinante zu finden, die als Näherungs-Wellenfunktion den niedrigsten Energiewert liefert, macht man vom Variationstheorem Gebrauch. Dieses besagt, dass jede Näherungs-Wellenfunktion Φ , die den geforderten Randbedingungen entspricht, eine Energie größer oder gleich dem Wert der echten Wellenfunktion liefert.

$$E(\Phi) \geq E(\Psi) \quad (11)$$

Somit ist das Ziel des Hartree-Fock-Verfahrens, diejenigen besetzten Orbitale zu finden, deren Slater-Determinante die niedrigste Energie liefert. Die Anwendung des Variationsverfahrens unter der Bedingung orthonormierter Orbitale (Berücksichtigung durch Verwendung Lagrangscher Multiplikatoren) führt zu den Hartree-Fock-Gleichungen:

$$\hat{f}_i \phi_i = \sum_j \lambda_{ij} \phi_j \quad (12)$$

Energie und Wellenfunktion ändern sich durch unitäre Transformation zwischen den Orbitalen nicht; so kann man die ϕ_i dergestalt umformen, dass sie Eigenvektoren der Matrix λ_{ij} darstellen. Es ergeben sich die HF-Gleichungen in der üblichen Form.

$$\hat{f}_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (13)$$

Hier stellen die Eigenwerte ε_i die Orbitalenergien der kanonischen Molekülorbitale (MO) ϕ_i dar. Sie können zudem nach Koopmans Theorem als erste Ionisierungsenergien interpretiert werden. Der Fock-Operator \hat{f} ist ein effektiver Ein-Elektronen-Operator, der sich aus dem Ein-Elektronen-Operator \hat{h}_1 (kinetische Energie eines Elektrons und Kern-Elektron-Anziehung) und einem Potential-Operator V_{HF} zusammensetzt. Dieses Hartree-Fock-Potential wird durch die restlichen Elektronen erzeugt.

$$\hat{f}_i = \hat{h}_1(i) + V_{HF}(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{HF}(i) \quad (14)$$

Meist wird bei der Durchführung des Verfahrens die von Roothaan^[126] und Hall^[127] zum ersten Mal für quantenchemische Rechnungen benutzte *linear-combination-of-atomic-orbitals*-Näherung (LCAO) angewendet. Dabei werden die Orbitale als Linearkombination von - häufig atomzentrierten - Basisfunktionen χ beschrieben wobei die Koeffizienten $c_{\mu i}$ optimiert werden.

$$\phi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (15)$$

Dieser Ansatz ist für eine unendlich große Zahl an Basisfunktionen im Rahmen der Ein-Teilchen-Näherung exakt. Da nur mit endlich vielen Funktionen gearbeitet werden kann, spricht man von der Basissatz-Näherung. Die resultierende Roothaan-Hall-Gleichung ist eine Matrixgleichung, die sich numerisch wesentlich einfacher berechnen lässt. Sie enthält die Fock-Matrix F , die Überlappmatrix S , die Koeffizientenmatrix C und die Diagonalmatrix der Orbitalenergien ε .

$$FC = SC\varepsilon \quad (16)$$

Zur Lösung der Roothaan-Hall-Gleichung (16) ist wie bei den Hartree-Fock-Gleichungen (13) eine iterative Prozedur nötig, da der Fock-Operator und auch die Fock-Matrix von den eigenen Lösungen in Form der Orbitale abhängen. Dafür wird das *self-consistent-field*-Verfahren (SCF) verwendet, in dem noch eine weitere Größe auftaucht - die Dichtematrix P , die sich aus der Koeffizientenmatrix berechnen lässt.

$$P = 2CC^{\dagger} \quad (17)$$

Im SCF-Verfahren wird nun eine Dichtematrix aus geschätzten Koeffizienten $c_{\mu i}$ aufgebaut und mit Hilfe der Integrale über die Basisfunktionen die Fock-Matrix erstellt. Das Lösen der Roothaan-Hall-Gleichungen führt nun wieder zu einer neuen Dichtematrix mit deren Hilfe die Energie berechnet wird. Stimmen Dichtematrix und Energie mit den Größen des vorhergehenden Schrittes überein, ist der SCF-Zyklus konvergiert - ansonsten beginnt der Neuaufbau der Fock-Matrix aus der aktualisierten Dichtematrix.

3.3 Korrelationsmethoden

Eine wesentliche Vernachlässigung der HF-Methode ist, dass die Elektronenkorrelation nur aus dem Antisymmetrieprinzip resultierend für Elektronen gleichen Spins - in der HF-Terminologie Austauschkorrelation genannt - erfasst wird. Elektronen unterschiedlichen Spins bewegen sich unkorreliert, können sich also sehr nahe kommen. Daraus resultiert Coulomb-Abstoßung, die zu einer Überschätzung der elektronischen Wechselwirkungsenergie führt. Nach Löwdin^[128] ist die Korrelationsenergie die Differenz zwischen exakter nicht-relativistischer Grundzustandsenergie im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung und der HF-Energie im Basissatz-Limit.

$$E_{\text{Korrelation}} = E_{\text{exakt}} - E_{\text{HF-Limit}} \quad (18)$$

Verfahren, die diesen Energieanteil erfassen, bezeichnet man als Korrelationsmethoden.

Konfigurationswechselwirkungs-Methode

Die Konfigurationswechselwirkungs-Methode (CI) nutzt die aus der HF-Rechnung resultierende Wellenfunktion Ψ_0 und die Information über virtuelle (unbesetzte) Orbitale eines gegebenen Basissatzes, um eine verbesserte Wellenfunktion zu konstruieren.

$$\Psi^{\text{CI}} = c_0 \Psi_0 + \sum_a \sum_r c_a^r \Psi_a^r + \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} c_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs} + \sum_{\substack{a < b < c \\ r < s < t}} c_{abc}^{rst} \Psi_{abc}^{rst} + \dots \quad (19)$$

Die neue Wellenfunktion Ψ^{CI} besteht aus der Slater-Determinanten Ψ_0 der Hartree-Fock-Rechnung und n -fach angeregten Determinanten (1. Term = *singles*, 2. Term = *doubles*, ...), die durch Anregung von Elektronen aus besetzten Orbitalen (a, b, c,...) in virtuelle Orbitale (r, s, t,...) erzeugt werden. Eine Verbesserung der Energie des Systems erhält man durch Anwendung des Variationsverfahrens mit den Koeffizienten c_i als Variablen bei konstanten Orbitalkoeffizienten. Werden alle Anregungen erfasst, erhält man als Ergebnis die exakte Energie im Basissatz-Limit und spricht von *full CI*. Da die Zahl der möglichen Konfigurationen von der Systemgröße und dem Basissatz abhängt, nimmt der Rechenaufwand bei größeren Systemen stark zu. Praktikabel ist nur eine abgebrochene Reihe (*truncated CI*), in der die *singles*, *doubles* (etwa 90% der Korrelationsenergie werden erfasst), seltener höhere Anregungen mit einbezogen

werden. *Truncated CI* ist im Gegensatz zu *full CI* nicht mehr größenkonsistent⁸, kann jedoch immer noch im Variationsverfahren gelöst werden.

Coupled-Cluster-Methode

Die Wellenfunktion in der *Coupled-Cluster-Methode* wird mit Hilfe eines Exponentialterms aufgebaut, der den Cluster-Operator \hat{T} enthält.

$$\begin{aligned}\Psi^{CC} &= e^{\hat{T}} \Psi^{HF} \\ \text{mit } e^{\hat{T}} &= \sum_k \frac{\hat{T}^k}{k!} \\ \text{und } \hat{T} &= \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_n\end{aligned}\tag{20}$$

Eine vollständige Entwicklung des Cluster-Operators führt zu einer Beschreibung, die äquivalent zu *full CI* ist. Doch auch eine abgebrochene Entwicklung (etwa CCSD) ist aufgrund der Potenzierung des Operators und der damit verbundenen Mitberücksichtigung höherer Anregungen größenkonsistent. Als Standardmethode für die Bestimmung von Energien für Systeme, die sich mit einer Slater-Determinante beschreiben lassen, hat sich die CCSD(T)-Methode etabliert.^[129] Hier werden zur CCSD-Energie nicht-iterativ die *triples*-Beiträge aus einer MP4-Rechnung unter Verwendung der CCSD-Amplituden addiert. Zudem ist ein weiterer Term enthalten, der *singles* und *triples* verknüpft. Eng verwandt ist die QCISD(T)-Methode,^[130] die sehr ähnliche Ergebnisse liefert und das Problem der fehlenden Größenkonsistenz der CI-Methoden behebt.

Störungstheorie

Ein methodisch anderer Ansatz zur Berechnung der Korrelationsenergie ist die Störungstheorie. Die Grundannahme ist hierbei, dass das zu lösende Problem nur geringfügig von einer bekannten Lösung abweicht. Genauer bedeutet das für die Quantenchemie, dass ein neuer Hamilton-Operator aufgestellt wird, der aus dem bekannten Referenz-Operator \hat{H}^0 und einem Stör-Operator \hat{H}' besteht.

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{H}'\tag{21}$$

⁸ Bei einer größenkonsistenten Methode wächst die Energie proportional zur Systemgröße an.

Wellenfunktion und Energie des gestörten Systems können nun als Taylor-Reihen um den Stör-Operator $\lambda = 1$ entwickelt werden:

$$\begin{aligned}\Psi_n &= \Psi_n^0 + \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \lambda^3 \Psi_n^{(3)} + \dots \\ E_n &= E_n^0 + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \lambda^3 E_n^{(3)} + \dots\end{aligned}\quad (22)$$

Dieser als Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie bekannte Ansatz wurde von Møller und Plesset^[131] auf das Problem der Korrelationsenergieberechnung angewandt. Der Referenz-Hamilton-Operator wird als Summe von Fock-Operatoren geschrieben.

$$\hat{H}^0 = \sum_i^N \hat{f}(i) \quad (23)$$

Die Elektronenkorrelation wird dann als Störung behandelt mit dem Stör-Operator:

$$\hat{H}' = \sum_j^N \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^N v^{HF}(i) . \quad (24)$$

Wendet man diesen Ansatz nun auf die Reihenentwicklung für Ψ und E an(22), erhält man Korrekturterme zur Referenzwellenfunktion und zur Referenzenergie. Die Berücksichtigung der Korrekturen 1. Ordnung führt genau zum HF-Ausdruck für die Energie. Elektronenkorrelation wird ab den Korrekturtermen 2. Ordnung (MP2) erfasst. Mit der MP2-Methode können mit recht geringem Rechenaufwand bereits 80-90% der Korrelationsenergie erfasst werden. Der Korrekturterm zur HF-Energie hat folgende Form:

$$E_{Korr}^{MP2} = \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} . \quad (25)$$

Hierbei steht $\langle ab || rs \rangle$ für die Zweielektronen-Integrale über alle Kombinationen besetzter Orbitale (a, b) mit virtuellen Orbitalen (r, s). Die jeweiligen Orbitalenergien ϵ_i stehen im Nenner. Die MPn-Verfahren sind größenkonsistent, lassen sich jedoch nicht mehr im Variationsverfahren berechnen.

Ein empirischer Ansatz zur Verbesserung der Leistungsfähigkeit der MP2-Methode wurde von Grimme in Form des SCS-MP2 vorgeschlagen. Hierbei werden die

Energiebeiträge zur MP2-Energie, die aus der Wechselwirkung von Elektronen gleichen Spins (E_T) und unterschiedlichen Spins (E_S) erwachsen mit den Parametern p_T und p_S skaliert.

$$E_{Korr}^{SCS-MP2} = p_S E_S + p_T E_T \quad (26)$$

Für p_S ergibt sich ein Wert von 6/5 durch Betrachtung der Korrelationsenergie von H_2 und He, die von MP2 nur zu etwa 80% erfasst wird. Aus der Überlegung heraus, dass der Gesamtwert der Korrelationsenergie in etwa erhalten bleiben soll und durch Parametrisierung an einem Satz von 51 Reaktionsenergien ergab sich für p_T ein Wert von 1/3. Die so erhaltenen SCS-MP2-Energien stellen häufig eine Verbesserung der MP2-Energien im Vergleich zu höher korrelierten Rechnungen dar.

Der Wunsch, die MP2-Methode auf größere Systeme anzuwenden, führte zur Entwicklung der *resolution-of-identity*-Näherung. Die Grundidee besteht darin, ein Produkt zweier Basisfunktionen ν und μ als Linearkombination von atomzentrierten Hilfsfunktionen ω_κ darzustellen

$$\rho_{\nu\mu}(r) = \nu(r)\mu(r) \approx \tilde{\rho}_{\nu\mu}(r) = \sum_{\kappa}^K c_{\nu\mu,\omega} \omega_{\kappa}(r). \quad (27)$$

Unter der Randbedingung, dass die Coulomb-Selbstwechselwirkung der Restdichte $\rho - \tilde{\rho}$ minimiert wird, können die Vier-Zentren-Integrale $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$ angenähert werden als

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle \approx \sum_{P,Q} \langle \mu\nu | P \rangle \langle P | Q \rangle^{-1} \langle Q | \lambda\sigma \rangle. \quad (28)$$

Die rechte Seite in Gleichung (28) beinhaltet nun nur noch Drei-Zentren-Integrale. Die Ähnlichkeit mit der mathematischen Operation der Zerlegung der Einheit (*resolution of identity*) gab der Methode den Namen RI-Näherung. Die Anwendung dieser Näherung auf alle Vier-Zentren-Integrale in Gleichung (25) resultiert in einer effizienten Berechnung der (RI-)MP2-Energie. Auch analytische Ableitungen und Eigenschaftsberechnungen sind im Rahmen dieser Näherung möglich.^[132,133]

3.4 Dichtefunktionaltheorie

Grundlagen

Im Gegensatz zu allen bisher vorgestellten Methoden versucht die DFT im ursprünglichen Ansatz nicht eine unbekannte Wellenfunktion Ψ anzunähern. Statt Ψ , die von $4N$ Variablen abhängt (N = Teilchenzahl, 3 Orts- und 1 Spin-Koordinate für jedes Teilchen) wird die nur von drei Raumkoordinaten abhängige Elektronendichte ρ gewählt. Den entscheidenden Ansatz zur Nutzung der Elektronendichte als charakteristische Größe eines Systems gelang Hohenberg und Kohn 1964 in zwei Theoremen.^[134] Sie konnten beweisen, dass die Energie ein Funktional der Grundzustands-Elektronendichte ist und damit auch jede ihrer Komponenten: kinetische Energie, elektronische Wechselwirkungsenergie und Kern-Elektron-Wechselwirkungsenergie.

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] \quad (29)$$

Durch Aufteilung in systemabhängige und systemunabhängige Komponenten erhält man den Ausdruck

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r}) V_{Ne} d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho_0] \quad (30)$$

in welchem das systemunabhängige Hohenberg-Kohn-Funktional F_{HK} auftaucht, welches aus der kinetischen Energie der Elektronen und der Elektron-Elektron-Wechselwirkung besteht. Nimmt man die exakt berechenbare, klassische Coulomb-Wechselwirkung aus letzterem Term heraus, verbleibt ein Term E_{nkl} , der alle nicht-klassischen Wechselwirkungen (Austausch- und Coulomb-Korrelation) und die unphysikalische Selbstwechselwirkung enthält.

$$\begin{aligned} F_{HK}[\rho] &= T[\rho] + E_{ee}[\rho] \\ \text{mit } E_{ee}[\rho] &= J[\rho] + E_{nkl}[\rho] \end{aligned} \quad (31)$$

Wäre dieses Funktional bekannt, könnte man die Elektronendichte exakt berechnen und nach dem ersten Hohenberg-Kohn-Theorem die genaue Energie des Systems bestimmen. Da der genaue funktionale Zusammenhang von E und ρ jedoch unbekannt

ist, liegt die Hauptentwicklungsarbeit in der DFT darin, möglichst gute Näherungen für F_{HK} zu finden.

Das zweite Theorem von Hohenberg und Kohn ist das DFT-Äquivalent zum Variationstheorem. Es konnte gezeigt werden, dass F_{HK} für die exakte Grundzustandsdichte ρ_0 die niedrigste Energie liefert. Das bedeutet, die Güte einer genäherten Dichte $\tilde{\rho}$ kann an der von ihr gelieferten Energie bestimmt werden.

$$E_0[\rho_0] \leq E[\tilde{\rho}] \quad (32)$$

Ein entscheidender Schritt zur Nutzung der DFT war der Ansatz von Kohn und Sham^[135], die erkannten, dass die größten Probleme vorhergehender Ansätze in der falschen Beschreibung der kinetischen Energie der Elektronen bestand. Da wellenfunktionsbasierte Methoden hier wesentlich bessere Ergebnisse lieferten, führten Kohn und Sham ein Referenzsystem nicht wechselwirkender Elektronen ein, für das sich die kinetische Energie, die klassische Abstoßung der Elektronen und die Kern-Elektron-Anziehung exakt berechnen lässt. Alle nicht erfassten Energiebeiträge werden in E_{XC} zusammengefasst.

$$E[\rho] = T^{Ref}[\rho] + V_{ee}^{Coulomb}[\rho] + V_{Ne}[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (33)$$

Diese Überlegung führte zu einer Schrödinger-Gleichung, deren exakte Lösung eine Slater-Determinante aus Ein-Elektronenwellenfunktionen ist, die hier die Bezeichnung Kohn-Sham-Orbitale tragen. Der Hamilton-Operator für dieses Referenzsystem besteht aus der kinetischen Energie der Elektronen und dem lokalen Potential V_{Ref} .

$$\hat{H}^{Ref} = -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_i^N V_{Ref}(\mathbf{r}_i) \quad (34)$$

Dieses Potential ist nun so gewählt, dass das nicht wechselwirkende Referenzsystem die gleiche Grundzustandsdichte besitzt wie das reale System.

$$\rho_{Ref}(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) \quad (35)$$

Die Kohn-Sham-Orbitale sind in erster Linie ein mathematisches Konstrukt. Es hat sich jedoch gezeigt, dass ihre Interpretation als Molekülorbitale durchaus gerechtfertigt

ist.^[136-139] Analog zum HF-Verfahren ergeben sich aus dem Lösungsansatz für die Schrödinger-Gleichung des Referenzsystems nun die Kohn-Sham-Gleichungen

$$\hat{f}_i^{KS} \phi_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \phi_i^{KS} \quad (36)$$

mit dem KS-Operator

$$\hat{f}_i^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{KS}(\mathbf{r}_i) . \quad (37)$$

Dieser enthält das effektive Potential V_{KS} .

$$V_{KS}(\mathbf{r}_i) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_j)}{r_{ij}} d\mathbf{r}_j - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{XC}(\mathbf{r}_i) \quad (38)$$

Hier beschreibt der erste Term des Potentials die Coulomb-Abstoßung der Elektronen, der zweite Term die Kern-Elektron-Wechselwirkung und alle nicht-klassischen Effekte werden im dritten Term gesammelt. V_{KS} und damit auch der KS-Operator hängt von den KS-Orbitalen ab, daher sind auch die Kohn-Sham-Gleichungen nur iterativ lösbar. Der nicht-klassische Potentialbeitrag V_{XC} ergibt sich aus der Ableitung der ebenfalls unbekannten Energie E_{XC} nach ρ .

$$V_{XC} = \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho} \quad (39)$$

Funktionale

Die ersten erfolgreichen Ansätze zur Bestimmung des unbekannten funktionalen Zusammenhangs von E und ρ gehen auf die Beschreibung des homogenen Elektronengases zurück ($\rho(\mathbf{r})$ konstant). In der *local density approximation* (LDA) genannten Näherung ergibt sich E_{XC} als

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} . \quad (40)$$

ε_{XC} ist die Austausch-Korrelationsenergiedichte in einem homogenen Elektronengas der Dichte ρ im Intervall $d\mathbf{r}$ gewichtet mit der Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen in diesem Raum anzutreffen. Nun wird ein in der Funktionalentwicklung üblicher Schritt vollzogen: die Aufteilung von E_{XC} in Austausch- und Korrelationsfunktional.

$$E_{XC}[\rho] = E_X[\rho] + E_C[\rho] \quad (41)$$

Für den Austausch-Teil soll hier die einfache analytische Form angegeben werden, die auf Slaters Näherung an den HF-Austausch zurückgeht^[140] (S-Funktional) und - wenn als einziger Funktionalanteil genutzt - mit anderem Vorfaktor α als X_α -Methode bezeichnet wird.

$$E_{X_\alpha}[\rho] = -\frac{9}{8} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \alpha \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r} \quad (42)$$

Der Korrelationsanteil wurde aus sehr genauen Quanten-Monte-Carlo-Rechnungen^[141] von Vosko, Wilk & Nusair entwickelt, hat keine einfache analytische Form und ist unter dem Kürzel VWN in verschiedenen Versionen bekannt.^[142] Zusammen ergibt sich das einfachste Austausch-Korrelationsfunktional S-VWN. Um zu berücksichtigen, dass die Spindichten für α - und β -Spin unterschiedlich sein können, wurde die *local spin density approximation* (LSDA) entwickelt, die einen Spinpolarisierungsparameter enthält und auch für Systeme mit gepaarten Elektronen genauere Ergebnisse liefert. Auch wenn die LSDA-Näherung viele Probleme bei der Berechnung der Austauschenergie besitzt,^[143] werden meist bessere Ergebnisse als mit HF erreicht.

Die Näherung einer homogenen Elektronendichte stellt eine starke Vereinfachung für Moleküle dar. Ansätze zur Verfeinerung nutzen nicht nur die Information der Dichte ρ am berechneten Punkt, sondern auch des Gradienten $\nabla\rho$. Eine Taylor-Reihenentwicklung der homogenen Dichte mit dem Ausdruck der LDA als erstem Term und einem den Gradienten enthaltenden zweiten Term (*gradient expansion approximation* - GEA) führte nicht zum Erfolg. Erst die empirische Erweiterung zur *generalized gradient approximation* (GGA) schaffte Funktionale, welche die Eigenschaften der echten Austausch-Korrelations-Lochfunktion besitzen.^[117] Die Austausch-Korrelationsenergie nimmt dann folgende allgemeine Form an:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d\tau \quad (43)$$

Auch hier findet wieder die Unterscheidung in Austausch- und Korrelationsfunktional statt. Zu den bekanntesten GGA-Funktionalen zählen Beckes^[144] B88- und Perdew und

Wangs^[145] PW86-Austauschfunktionale. Für den Korrelationsteil wird häufig Lee, Yang und Parrs^[146] LYP- oder Perdews^[145] P86-Funktional verwendet.

Da mit der HF-Methode bereits ein Werkzeug zur Berechnung der exakten Austauschenergie vorhanden war, lag der Ansatz nahe, dieses zu nutzen. Den reinen HF-Austausch mit vorhandenen Korrelationsfunktionalen zu verwenden führte zu wenig befriedigenden Ergebnissen. Das Becke-Drei-Parameter-Funktional (B3)^[147] hingegen ist eine Mischung aus LSDA-, HF- und B88-Austauschenergien sowie LSDA- und PW91^[148,149]-Korrelationsausdrücken. Die drei eingeführten Parameter a , b und c wurden am G2-Satz^[150] angepasst. Das zuerst von Stevens^[151] verwendete und weit verbreitete B3LYP-Funktional, in dem das von Becke ursprünglich verwendete PW91-Korrelationsfunktional durch das LYP-Funktional ersetzt wurde, hat folgende allgemeine Form:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a-b)E_X^{LSDA} + aE_X^{exakt} + bE_X^{B88} + (1-c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP} \quad (44)$$

Resolution-of-the-identity-Näherung

Bei der Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen kommt wie beim Roothaan-Hall-Verfahren für Hartree-Fock meist ein LCAO-Ansatz zur Anwendung. Es ergeben sich sehr ähnliche Formulierungen und Problemstellungen. Unter anderem ist bei der Berechnung des Coulomb-Terms die Lösung von Vier-Zentren-Zwei-Elektronen-Integralen über die Basisfunktionen nötig.

$$J_{\mu\nu} = \sum_{\lambda}^L \sum_{\sigma}^L P_{\lambda\sigma} \iint \mu(\vec{r}_1) \nu(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \lambda(\vec{r}_2) \sigma(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (45)$$

Da die hier berechneten Integrale nicht wie im HF-Formalismus für die Berechnung der Austauschintegrale benötigt werden, wurden effiziente Näherungen entwickelt. Die Einführung einer Dichte $\rho(\vec{r}_2)$ führt zum Ausdruck

$$J_{\mu\nu} = \iint \mu(\vec{r}_1) \nu(\vec{r}_1) \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (46)$$

Die Dichte $\rho(\vec{r}_2)$ kann nun durch einen Satz an atom-zentrierten Hilfsbasen ω_K angenähert werden

$$\rho(\vec{r}) \approx \tilde{\rho}(\vec{r}) = \sum_{\kappa}^K c_{\kappa} \omega_{\kappa}(\vec{r}). \quad (47)$$

Damit ergeben sich die zu lösenden Coulomb-Integrale näherungsweise als

$$J_{\mu\nu} \approx \sum_{\kappa}^K c_{\kappa} \iint \frac{\mu(\vec{r}_1) \nu(\vec{r}_1) \omega_{\kappa}(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (48)$$

Diese schon für den MP2-Fall beschriebene *resolution-of-identity*-Näherung führt bei einer erheblichen Reduktion des Rechenaufwandes von N^4 auf N^2K nur geringe Fehler für Energien und Eigenschaften ein.

3.5 Lösungsmittleffekte

Eine Möglichkeit, um Lösungsmittleffekte in quantenchemischen Rechnungen zu berücksichtigen, ist die Verwendung von Solvathüllen aus Solvensmolekülen, die auf dem gleichen oder einem niedrigeren theoretischen Niveau beschrieben werden. Erheblich weniger aufwändig ist die Verwendung von Kontinuums-Modellen, in denen das Lösungsmittel nur durch seine Dielektrizitätskonstante ϵ repräsentiert wird und die Wechselwirkung des betrachteten Moleküls mit diesem elektrischen Feld das Objekt der Untersuchung darstellt. Dabei befindet sich das gelöste Teilchen in einem Hohlraum des Mediums. Spezifische Wechselwirkungen wie etwa Wasserstoffbrücken-Bindungen können so allerdings nicht erfaßt werden.

In dieser Arbeit wird das C-PCM-Modell (*conductor-like polarizable continuum model*) von Barone und Cossi verwendet.^[152] Der Hohlraum wird bei diesem Modell durch überlappende Sphären gebildet, die an den Atomen des gelösten Moleküls zentriert sind und sich an van-der-Waals-Radien orientieren. Einige Sphären werden zugefügt, um eine kontinuierliche solvensunzugängliche Oberfläche zu schaffen. Die Berechnung der Oberflächeneigenschaften wird durch Zerlegung in regelmäßige Polyeder (Tesserae) vereinfacht. Die gegenseitige Polarisierung von Medium und Ladungsverteilung des gelösten Moleküls wird durch Addition eines Stör-Operators \hat{V}_{int} zum elektronischen Hamilton-Operator \hat{H}^0 beschrieben.

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{V}_{\text{int}} \quad (49)$$

Dieser Stör-Operator stellt die Wechselwirkung der Kerne A mit Kernladung Z_A und der Elektronen i mit dem elektrostatischen Potential ϕ_σ dar, welches durch das Kontinuum erzeugt wird.

$$\hat{V}_{\text{int}} = -\sum_i \phi_\sigma(\mathbf{r}_i) + \sum_A Z_A \phi_\sigma(\mathbf{r}_A) \quad (50)$$

Das Potential ϕ_σ kann durch eine kontinuierliche Ladungsverteilung auf der Hohlraum-Oberfläche beschrieben werden (*apparent surface charge*). Dies wird durch eine endliche Summe der Teilladungen Q_k angenähert.

$$\phi_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_k \frac{Q_k}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_k|} \quad (51)$$

Aus elektrostatischen Überlegungen ergeben sich die Oberflächenladungen als:

$$Q_k = \left[\frac{(\varepsilon - 1)}{4\pi\varepsilon} \right] A_k \nabla \phi_{\text{in}}(\mathbf{r}_k) \cdot \mathbf{n}_k. \quad (52)$$

Dabei ist ε die Dielektrizitätskonstante des verwendeten Mediums, A_k die Fläche des Segments k auf der Oberfläche, $\nabla \phi_{\text{in}}(\mathbf{r}_k)$ der Gradient des elektrischen Potentials im Hohlraum am Punkt \mathbf{r}_k und \mathbf{n}_k der nach außen zeigende Normalenvektor auf der Oberfläche. Das elektrische Potential im Hohlraum setzt sich dabei aus der Ladungsverteilung des gelösten Moleküls und dem Beitrag des polarisierten Dielektrikums zusammen. Da weder ϕ_{in} noch Q_k bekannt sind, muss eine iterative Prozedur zur Lösung verwendet werden (*self consistent reaction field*). Im C-PCM-Ansatz werden die Ladungen zu Beginn berechnet, in dem das Lösungsmittel als Leiter genähert wird ($\varepsilon = \infty$). Die sich so ergebenden Ladungen müssen dann skaliert werden, um einen guten Startpunkt für die Behandlung als Dielektrikum zu ergeben. Im C-PCM-Ansatz wird hierzu der Faktor $(\varepsilon - 1)/\varepsilon$ verwendet.

Die so berechnete Energie erfasst bislang jedoch nur die elektrostatischen Wechselwirkungen von Solvens und gelöstem Molekül (ΔG_{elstat}). Weitere Energietermine entstehen aus der Schaffung des Hohlraums im Lösungsmittel-Kontinuum ($\Delta G_{\text{Hohlraum}}$), Dispersions-Wechselwirkungen (ΔG_{Disp}) und repulsiven Beiträge aus dem Zwang zur Einhaltung des Pauli-Gebots (ΔG_{Rep}). Die Freie Solvatationsenergie ΔG_{solv} ergibt sich somit als:

$$\Delta G_{\text{solv}} = \Delta G_{\text{Estat}} + \Delta G_{\text{Hohlraum}} + \Delta G_{\text{Disp}} + \Delta G_{\text{Rep}} . \quad (53)$$

Beiträge, die aus der Geometrieänderung beim Phasenwechsel entstehen, werden in dieser Arbeit vernachlässigt.

3.6 Basissätze

Im Rahmen der LCAO-MO-Näherung werden vor allem zwei Basisfunktionstypen verwendet: *Slater Type Orbitals* (STO) und *Gaussian Type Orbitals* (GTO). Ausgangspunkt für die Entwicklung von Basisfunktionen war die generelle Form der Orbitale des exakt berechenbaren Wasserstoffatoms mit den Quantenzahlen n , l und m , die sich in Radialteil R und Kugelteil Y aufteilen lassen.

$$\phi_{nlm}^H = R_{nl} \cdot Y_{lm} \quad (54)$$

STOs haben die generelle Form:

$$\chi_{nlm}^{STO} = N r^{n-1} e^{-\xi^{\text{Slater}} r} Y_{lm} . \quad (55)$$

Hierbei ist N die Normierungskonstante und ξ^{Slater} der Orbitalexponent. Sie sind an die exakte Lösung der Orbitale des Wasserstoff-Atoms angelehnt und zeigen zudem eine Unstetigkeit der ersten Ableitungen am Kern (*cusp*). GTOs haben die generelle Form:

$$\chi_{ijk}^{GTO} = N x^i y^j z^k e^{-\xi^{\text{Gauss}} r^2} \quad (56)$$

mit $i + j + k = l$ (Nebenquantenzahl). Der Nachteil des unphysikalischeren Verhaltens der GTOs (kein *cusp*) wird sehr häufig dadurch kompensiert, dass Nachbildungen eines STOs aus mehreren kontrahierten GTOs (c-GTO) gebildet werden, deren Koeffizienten nicht mitoptimiert werden.

$$\chi^{STO} = \sum_i c_i \chi_i^{GTO} \quad (57)$$

Da im Kernbereich der Atome meist nur geringe Veränderungen geschehen und die Valenzorbitale mehr variationelle Freiheit benötigen, wurden *split-valence*-Basissätze entwickelt. Dabei werden die Elektronen im Valenzbereich durch eine größere Anzahl

an Funktionen repräsentiert als die Rumpfelektronen. Beim bekannten 6-31G-Basissatz von Pople und Mitarbeitern^[153] wird jedes Rumpforbital durch sechs c-GTOs und jedes Valenzorbital durch je eine STO-3G- und eine GTO-Funktion nachgebildet. Man spricht von einer *double-zeta*-Basis (DZ), weil zwei unabhängig optimierbare Parameter ξ für jedes Valenzorbital existieren. In dieser Arbeit werden vornehmlich die von Ahlrichs und Mitarbeitern entwickelten Basissätze benutzt, deren Philosophie die einheitliche und effiziente Beschreibung aller Elemente des Periodensystems ist.

Eine Annahme des Chemikers ist, dass chemische Reaktionen und Veränderungen in erster Linie in der Valenzschale des Atoms geschehen. Die Koeffizienten der Rumpforbitale verändern sich meist sehr wenig, auch wenn die inneren Elektronen eine wichtige Rolle für die Gesamtenergie spielen. Um diese Erfahrung auszunutzen, wurde die *frozen-core*-Näherung (FC) entwickelt. Hierbei werden im SCF-Prozess nur die Koeffizienten der Valenzorbitale optimiert, die der Rumpforbitale hingegen festgehalten.

Während bei der *frozen-core*-Näherung die Integrale über die Rumpforbitale noch berechnet werden müssen, geht die Pseudopotential-Näherung noch einen Schritt weiter. Um die elektronische Wechselwirkung richtig zu beschreiben, ist eine große Zahl an Basisfunktionen auch für die Rumpforbitale nötig. Dies wird umgegangen, indem die kernnahen Elektronen durch eine Funktion ersetzt werden, welche deren Einfluss auf die Valenzelektronen nachbildet.^[154,155] Meist werden *effective core potentials* (ECP) verwendet, die aus numerischen All-Elektronen-HF- oder -Dirac-HF-Rechnungen abgeleitet werden. Auch wenn die Knotenstruktur der Rumpfelektronen nicht korrekt wiedergegeben wird, führen ECPs bei wesentlich geringerem Rechenaufwand zu vergleichbaren Resultaten wie All-Elektronen-Rechnungen.^[156] Da zur Erstellung von ECPs auch Rechnungen mit relativistischem Hamilton-Operator verwendet werden können, ist es so möglich, diese Effekte, die meist für kernnahe Elektronen die größten Auswirkungen zeigen, ohne zusätzlichen Rechenaufwand implizit zu berücksichtigen.

Bei der Berechnung von Dissoziationsenergien unter Verwendung endlicher Basissätze im Supermolekül-Ansatz (58) tritt der sogenannte Basissatz-Superpositionsfehler auf

(*basis set superposition error*, BSSE), der hier am Beispiel eines Dimers AB diskutiert sei.

$$\Delta E = E^{ab}(AB) - E^a(A) - E^b(B) \quad (58)$$

In den Monomer-Rechnungen stehen A und B nur die eigenen Sätze an Basisfunktionen a und b zur Verfügung. Im Dimer AB jedoch, kann jedes Monomer auch die Basisfunktionen des jeweils anderen Monomers nutzen, was zu einer relativen Absenkung der Dimer-Energie führt. Diese künstliche Erniedrigung der Dimer-Energie wird BSSE genannt. Die Counterpoise-Methode ist eine Möglichkeit, um diesen Fehler zu korrigieren. Dabei wird die korrigierte Dissoziationsenergie ΔE_{CP} nach Gleichung (59) berechnet.

$$\Delta E_{CP} = \Delta E + [E_{Mol}^a(A) - E_{Mol}^{ab}(A)] + [E_{Mol}^b(B) - E_{Mol}^{ab}(B)] \quad (59)$$

Zu der nach (58) berechneten Energie ΔE treten Berechnungen der Monomere A und B in der Geometrie, die sie im Dimer einnehmen - angegeben durch den Index Mol. Dabei wird jeweils die Differenz aus einer Berechnung der Energie des Monomers mit den eigenen Basisfunktionen ($E_{Mol}^a(A)$ und $E_{Mol}^b(B)$) und unter zusätzlicher Verwendung der Basisfunktionen des zweiten Monomers ($E_{Mol}^{ab}(A)$ und $E_{Mol}^{ab}(B)$) gebildet. Da letztere Terme stärker negativ sind, ergibt sich ein positiver Gesamtterm, die zusammen mit ΔE die reduzierte, BSSE-korrigierte Dissoziationsenergie ergibt.

Die Counterpoise-Methode stellt nur eine Abschätzung des BSSE dar, ohne eine Ober- oder Untergrenze zu definieren und überschätzt in vielen Fällen den Fehler. Zudem stellt die Nutzung der Basisfunktionen des Bindungspartners nur teilweise ein Artefakt dar, sondern entspricht im Hinblick auf Ladungstransfer und Polarisierung einem realen Bindungsanteil.^[121] Eine zuverlässigere Methode, um den BSSE auch für kovalent gebundene Moleküle und in Korrelationsrechnungen zu verringern, stellt die Verwendung größerer Basissätze dar.

3.7 Relativistik

Eine Beschränkung der Schrödinger-Gleichung und der damit verbundenen Formalismen ist die Vernachlässigung relativistischer Effekte. Bis vor einigen Jahren

wurden diese Einflüsse als nicht relevant für die Berechnung von Molekülen und chemischen Eigenschaften betrachtet, was sich jedoch durch die Arbeit einiger Pioniere^[157] deutlich änderte. Entscheidend für die Entwicklung der relativistischen Quantenmechanik war Einsteins spezielle Relativitätstheorie,^[158] aus der sich entscheidende Änderungen für das bis dahin genutzte physikalische Bild ergaben. Da Zeit- und Raum-Koordinaten nun gleichwertig sind, müssen sie bei Wechsel des Koordinatensystems austauschbar sein (sie müssen Lorentz-invariant sein). Für die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung wird diese Forderung nicht erfüllt, da hier zweimal nach den Raum-Koordinaten (x, y, z), nach der Zeit t jedoch nur einmal abgeleitet wird.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \hat{V} \right] \Psi = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (60)$$

Die Aufgabe, einen relativistischen Hamilton-Operator zu konstruieren und damit wieder Lorentz-Invarianz der Eigenwertgleichung zu erreichen, wurde zuerst von Dirac^[159] gelöst. Die Dirac-Gleichung für das freie Elektron lautet:

$$[c\alpha \hat{p} + \beta mc^2] \Psi = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} . \quad (61)$$

Hier ist \hat{p} der Impuls-Operator, α und β sind 4x4 Matrizen. Die sich ergebende Wellenfunktion ist nun ein 4-komponentiger Vektor:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_{L\alpha} \\ \Psi_{L\beta} \\ \Psi_{S\alpha} \\ \Psi_{S\beta} \end{pmatrix} \quad (62)$$

wobei Ψ_L und Ψ_S als *large*- und *small*-Komponenten bezeichnet werden, mit den jeweiligen Spin-Zuständen α und β . Ist die Geschwindigkeit der Elektronen klein gegen die Lichtgeschwindigkeit c, reduziert sich Ψ um die *small*-Komponenten (nicht-relativistisches Limit), welche die Wechselwirkung mit positronischen Zuständen (e^+) beschreiben, die sich als negative Eigenwerte der Dirac-Gleichung ergeben. Der Spin eines Teilchens und alle damit verbundenen Phänomene (vor allem die Spin-Bahn-Kopplung) ergeben sich in der relativistischen Quantenmechanik durch den

Formalismus, während sie in der nicht-relativistischen Schrödinger-Gleichung *ad hoc* eingeführt werden müssen.

Die Auswirkungen auf chemische Eigenschaften resultieren zum Teil aus der im Vergleich zur Ruhemasse m_0 veränderten Masse m_e der Elektronen.

$$m_e = m_0 \left[\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \right]^{-1} \quad (63)$$

Schnelle Elektronen (z.B. die Rumpfelektronen in schweren Elementen) erhalten so eine höhere Masse, was zur Veränderung der Orbitalformen führt. Insbesondere die s-Orbitale im Kernbereich sind kontrahiert gegenüber ihren nicht-relativistischen Analoga, da der Bohr-Radius a_0 umgekehrt proportional zur Masse des Elektrons ist.

$$a_0 = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \quad (64)$$

Da die restlichen s-Orbitale orthogonal zu diesen kontrahierten Rumpforbitalen bleiben müssen, hat dies auch indirekt Auswirkungen auf den Valenzbereich. Während p-Orbitale ebenfalls eine geringe Kontraktion erfahren - und zudem durch Spin-Bahn-Kopplung ihre Entartung verlieren - werden d- und f-Orbitale durch die verbesserte Kernabschirmung (*screening*) der kontrahierten s-Orbitale diffuser. Die Auswirkungen auf Geometrie und Energie können erheblich sein.^[157] All-Elektronen-Rechnungen unter Nutzung der Dirac-Gleichung sind jedoch sehr aufwändig, sodass auch hier Näherungen ihren Eingang in die quantenchemischen Methoden gefunden haben.

In der Anwesenheit eines Coulomb-Potentials (wie es durch die Kerne erzeugt wird) kann man die *small*-Komponenten der Wellenfunktion mit Hilfe der *large*-Komponenten ausdrücken und erhält so nach Umformen die Pauli-Gleichung, welche nun eine Zwei-Komponenten-Wellenfunktion enthält.

$$\left[\frac{\hat{\pi}^2}{2m} + \hat{V} - \frac{\hat{\pi}^4}{8m^3 c^2} + \frac{Z \hat{s} \cdot \hat{L}}{2m^2 c^2 r^3} + \frac{Z\pi\delta(r)}{2m^2 c^2} \right] \Psi_L = E \Psi_L \quad (65)$$

Die ersten beiden Terme sind die nicht-relativistischen Operatoren für kinetische und potentielle Energie, der $\hat{\pi}^4$ -Term wird als relativistische Massenkorrektur bezeichnet.

Der vierte Term beschreibt die Spin-Bahn-Kopplung und der letzte Term wird als Darwin-Korrektur (oder Zitterbewegung) bezeichnet. Zitterbewegung und relativistische Massenkorrektur werden häufig als skalare relativistische Korrekturen zusammengefasst^[116]. Die Beschreibung eines großen Teils der relativistischen Effekte bei vertretbarem Mehraufwand bietet die auch in dieser Arbeit verwendete ZORA-Näherung^[160-162] (*zeroth order regular approximation*). Die Entwicklung des Energieausdrucks der Dirac-Gleichung um den Parameter

$$\frac{E}{2mc^2 - \hat{V}} \quad (66)$$

führt bei Berücksichtigung des Terms nullter Ordnung zur ZORA-Gleichung.

$$\left[\hat{\pi} \frac{c^2}{2m^2c^2 - \hat{V}} \hat{\pi} + \left(\frac{c^2}{2m^2c^2 - \hat{V}} \right)^2 \frac{2Z\hat{s} \cdot \hat{L}}{r^3} + \hat{V} \right] \Psi_L = E \Psi_L \quad (67)$$

Hier ist die Anwendung des Variationsverfahrens möglich. Eine Alternative zu dieser Näherung an den exakten relativistischen Hamilton-Operator ist die Verwendung von ECPs aus relativistischen All-Elektronen-Rechnungen.

3.8 Geometrieoptimierung

Die Born-Oppenheimer-Näherung führt zum Bild der Potentialhyperfläche (*potential energy surface*, PES). Um das Aussehen der PES bestimmen zu können und Minima oder Übergangszustände zu finden, muss für viele Kernkonfigurationen die elektronische Schrödinger-Gleichung gelöst werden. Extremwerte werden durch eine Minimumssuche in der Energiefunktion gefunden. Minima zeichnen sich dadurch aus, dass die zweite Ableitung der Energie nach allen Kernkoordinaten gleich Null ist. Ein Übergangszustand ist gefunden, wenn genau einer dieser Werte negativ ist.

Es ist wichtig eine Startgeometrie zu wählen, die nahe dem Minimum liegt (experimentelle Daten, ähnliche Verbindungen, chemische Intuition) und dann die Energie oder den Gradienten in Abhängigkeit der Kernkoordinaten zu minimieren. Häufig wird zu diesem Zweck die Energie $E(x)$ in einer Taylor-Reihe um einen Startpunkt x_0 entwickelt:

$$\begin{aligned}
 E(x) &= E(x_0) + F'_i(x)\Delta x + \frac{1}{2}\Delta x' H_{ij}(x)\Delta x + \dots \\
 \text{mit } F_i(x) &= \sum_i \frac{\partial E(x)}{\partial x_i} \\
 \text{und } H_{ij}(x) &= \sum_{ij} \frac{\partial^2 E(x)}{\partial x_i \partial x_j} .
 \end{aligned} \tag{68}$$

Dabei wird die Summe der ersten Ableitungen der Energie nach den Kernkoordinaten F_i als Gradient bezeichnet und die Gesamtheit der zweiten Ableitungen H_{ij} als Hesse-Matrix. Beim weit verbreiteten Newton-Raphson-Verfahren wird der Suchschritt durch Einbeziehen der Informationen aus Gradient und Hesse-Matrix gewählt und die Vorschrift für den Suchschritt ergibt sich als:

$$\Delta x = -H^{-1}(x)F(x) . \tag{69}$$

Bei einer quadratischen Funktion gelangt man nun in einem Schritt ins Minimum. kompliziertere Funktionen benötigen mehrere Schritte. Da die explizite Berechnung der Hesse-Matrix sehr aufwändig ist, wird häufig auf genäherte Matrices zurückgegriffen (Pseudo-Newton-Raphson-Methoden).

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass man bei der Geometrieoptimierung davon ausgeht, Kerne wie klassische Teilchen behandeln zu können, deren Aufenthaltsort genau bestimmt werden kann. Dies ist nur bedingt zutreffend, da auch Atomkerne eine Masse besitzen, bei der Quanteneffekte wie Delokalisierung und Tunneln eine Rolle spielen. Diese Effekte sind im Vergleich zu den Fehlern, die durch die weiteren Näherungen gemacht werden, jedoch meist vernachlässigbar. Dennoch ist die Geometrie keine Observable, auch wenn sie oft eine der wichtigsten Ergebnisse einer quantenchemischen Untersuchung darstellt.

Die Berechnung der Schwingungsfrequenzen im Rahmen der harmonischen Näherung hat mehrere wichtige Aufgaben. Die explizite Berechnung der Hesse-Matrix ist nötig, um den Charakter einer optimierten Struktur als Minimum, Übergangszustand oder Sattelpunkt n -ter Ordnung (n = Zahl der negativen Eigenwerte der Hesse-Matrix) auf der PES zu bestimmen.

In der meist verwendeten harmonischen Näherung wird die Entwicklung der potentiellen Energie als Taylor-Reihe nach dem dritten Glied abgebrochen (68). $E(x_0)$

als Bezugspunkt kann gleich Null gesetzt werden, der Gradient F_i ist an einem stationären Punkt ebenfalls gleich Null und es bleibt die Hesse-Matrix H_{ij} übrig. Dies bedeutet, dass die Transformation der Hesse-Matrix zu Normalkoordinaten nur an einem stationären Punkt definiert ist. Nach der Diagonalisierung der Hesse-Matrix werden die Normalkoordinaten der Schwingungen als Eigenvektoren erhalten. Die Schwingungsfrequenzen ν_i sind mit den zugehörigen Eigenwerten ε_i verbunden über:

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\varepsilon_i} . \quad (70)$$

Durch die harmonische Näherung des Potentials werden Anharmonizitätseffekte vernachlässigt, die durch Erweiterung der Taylor-Reihe (68) erfasst werden können, den Rechenaufwand aber erheblich vergrößern. Thermodynamische Größen können durch die Berechnung von Zustandssummen über die statistische Thermodynamik aus den quantenchemischen Rechnungen abgeleitet werden.

3.9 Methoden zur Bindungsanalyse

Energiedekompositionsanalyse

Die von Ziegler und Rauk^[163] sowie Morokuma^[164] entwickelte Energiedekompositionsanalyse (EDA) ermöglicht die Aufteilung einer chemischen Bindung in einzelne, wohl definierte Energiebeiträge. Die Bindungsenergie ΔE kann demnach in folgende Hauptbestandteile aufgespalten werden.

$$\Delta E = \Delta E_{prep} + \Delta E_{int} \quad (71)$$

Zunächst werden die im elektronischen Grundzustand und in ihrer Gleichgewichtsgeometrie befindlichen Fragmente in den elektronischen Zustand und die Geometrie angeregt, die sie letztlich im Molekül annehmen. Dieser Energieaufwand wird als Präparationsenergie (ΔE_{prep}) bezeichnet. Nun wird im zweiten Schritt aus diesen angeregten Fragmenten das Molekül gebildet, wobei die Fragment-Orbitale als Basis für die Molekülorbitale fungieren. Bei dieser Bindungsbildung tritt eine Energieänderung auf, die als ΔE_{int} bezeichnet wird.

Diese Wechselwirkungsenergie kann wiederum in drei Anteile zerlegt werden.

$$\Delta E_{int} = \Delta E_{elstat} + \Delta E_{Pauli} + \Delta E_{orb} \quad (72)$$

Dies hängt mit den drei Phasen der Bindungsbildung zusammen, die bei der EDA zwischen den angeregten Fragmenten ausgeführt werden. In der ersten Phase werden die Fragmente mit ihren Elektronendichten in die Position gebracht, die sie im Komplex einnehmen, ohne Relaxation zu erlauben. So entsteht eine quasiklassische, elektrostatische Wechselwirkung der beiden Ladungsverteilungen (ΔE_{elstat}), die folgendermaßen berechnet wird:

$$\Delta E_{elstat} = \frac{Z_A Z_B}{R} + \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} d r_1 d r_2 + \int \rho_A(r_1) V_N^B d r_1 + \int \rho_B(r_1) V_N^A d r_1 . \quad (73)$$

Hier bezeichnen A und B die beiden Fragmente mit dem Kern-Kern-Abstand R. Term 1 ist die Kern-Kern-Abstoßung, Term 2 die Coulomb-Abstoßung der Ladungswolken und die Terme 3 und 4 beschreiben die Anziehung der Elektronen durch die Kerne des jeweils anderen Fragments. In der zweiten Phase wird die aus beiden Orbitalsätzen gebildete Wellenfunktion Ψ_{AB} so umgeformt, dass sie der Forderung nach Orthogonalität und Antisymmetrie genügt.

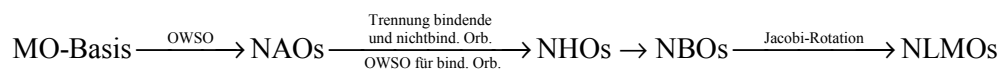
$$\Psi_{AB} = \hat{A} N \Psi_A \Psi_B \quad (74)$$

N ist hier die Normierungskonstante und \hat{A} der Antisymmetrie-Operator. Da diese Umformung in erster Linie bedeutet, dass die Elektronen dem Pauli-Prinzip gehorchen müssen, heißt dieser Beitrag ΔE_{Pauli} . Der Wellenfunktion werden Randbedingungen hinzugefügt, sodass dieser Beitrag repulsiv ist. Im dritten und letzten Schritt wird den Molekülorbitalen Relaxation ermöglicht, um das Energieminimum für Ψ_{AB} zu erreichen. In diesem Orbitalenergiebeitrag ΔE_{orb} sind sowohl inter- als auch intrafragmentale Relaxationseffekte enthalten. Bei symmetrischen Molekülen kann ΔE_{orb} weiter in Beiträge aus den einzelnen irreduziblen Darstellungen aufgeteilt werden, was bei geeigneter Symmetrie die Möglichkeit der Unterscheidung in σ -, π - und δ -Bindungsanteile erlaubt.

Natural-Bond-Orbitals-Analyse

In der NBO-Analyse^[165,166] wird aus einem gegebenen Satz an Molekülorbitalen durch eine Sequenz an Transformationen eine Lokalisierung der Orbitale an den Atomen und

Bindungen erreicht, was dem Bild einer Lewis-Struktur eines Moleküls sehr nahe kommt. Die Abfolge der transformierten Basissätze ist:



Die *occupancy-weighted-symmetric-orthogonalization*-Prozedur (OWSO)^[167,168] ist das Kernstück der Transformationen, die es erlaubt, eine orthogonale Basis unter Randbedingungen zu erzeugen. Diese Bedingung ist bei der NBO-Analyse, dass die Minimalbasis (die energetisch niedrigstliegenden Orbitale) bevorzugt wird gegenüber den höherliegenden Orbitalen - dies führt zur *natural-atomic-orbital*-Basis. Aus diesen NAOs können Partialladungen berechnet werden (*natural population analysis*, NPA)^[169].

Nach der Trennung in nicht-bindende (Rumpforbitale, einsame Elektronenpaare) und bindende Orbitale erfolgt wiederum OWS-Orthogonalisierung im Raum der bindenden Orbitale, um einen orthogonalen Satz von *natural hybrid orbitals* (NHOs) zu formen, die $N/2$ (N = Zahl der Elektronen) *natural bond orbitals* (NBOs) bilden. Diese werden so gewählt, dass ein möglichst großer Teil der Elektronendichte in den NBOs beschrieben und somit eine optimale Lewis-Struktur im Sinne der Analyse gebildet wird. Die Ein-Elektronendichtematrix in der Basis der NBOs besteht aus dem Block der besetzten Orbitale, welche die Lewis-Struktur bilden, und aus dem Block der Rydberg- und antibindenden Orbitale. Durch Jacobi-Rotation kann eine Darstellung der Dichtematrix in der Basis der *natural localized molecular orbitals* (NLMOs) erhalten werden. Diese entsprechen der vollständigen Lokalisierung der Elektronendichte in den bindenden Orbitalen und einsamen Elektronenpaaren.

Auch wenn das OWSO-Verfahren zu Schwierigkeiten führen kann, wie der starken Bevorzugung der minimalen Basis unter Vernachlässigung der im atomaren Grundzustand nicht besetzten Orbitale (d-Orbitale für schwere Hauptgruppenelemente oder p-Orbitale für Übergangsmetalle)^[170] können doch mit einiger Vorsicht die Ergebnisse der einzelnen Schritte der NBO-Analyse zur Bindungsanalyse herangezogen werden.

Atoms in Molecules

Die AIM-Methode^[171], auch Bader-Analyse oder topologische Analyse genannt, betrachtet die Charakteristika der Elektronendichte $\rho(r)$ eines Moleküls. Durch Analyse der Dichte und der ersten und zweiten Ableitung nach den Raumkoordinaten (Gradient $\nabla\rho(r)$ und Laplace-Verteilung $\Delta\rho(r)$) ist es möglich, ein Atom innerhalb eines Moleküls genau abzugrenzen. Dies geschieht durch Untersuchung der Nullstellen des Gradienten und der drei Werte λ_i der Laplace-Verteilung an diesem Punkt. Die als kritische Punkte bezeichneten Nullstellen können je nach ihrer Zahl x und Vorzeichensumme y verschiedene ausgezeichnete Punkte $r_c(x, y)$ des Moleküls darstellen:

- $r_c(3, -3)$: Atomkern
- $r_c(3, -1)$: bindungskritischer Punkt
- $r_c(3, +1)$: ringkritischer Punkt
- $r_c(3, +3)$: käfigkritischer Punkt

Der Kern ist dabei ein dreidimensionaler Attraktor für die Gradientenpfade. Die Grenzflächen zwischen zwei Atomen werden durch Flächen dargestellt, für die gilt: $\nabla\rho(r) = 0$ (*zero flux surface*); somit ist das Atom als Einheit von Kern und atomarem Bassin klar definiert. Der positive Eigenwert eines bindungskritischen Punktes definiert ein Paar von Eigenvektoren, die am kritischen Punkt beginnen und an den benachbarten Kernen enden: diese Trajektorien bezeichnet man als Bindungspfade. Somit ist es möglich, Eigenschaften (wie zum Beispiel die Ladung) von und Wechselwirkungen zwischen Atomen anhand der topologischen Analyse zu bestimmen.

Basierend auf dieser physikalisch fundierten Partitionierung der Elektronendichte wurde eine weitgehend phänomenologische Interpretation der Chemischen Bindung im Rahmen der AIM-Methode entwickelt.

4 Methodik

Für alle Moleküle dieser Arbeit erfolgte zunächst eine Geometrieoptimierung ohne Symmetrievorgaben mit Hilfe des GAUSSIAN03^[172]-Optimierungsmoduls (Berny-Algorithmus^[173]) unter Verwendung von TURBOMOLE5^[174]-Energien und Gradienten. Letztere wurden mit Hilfe des Austauschfunktionals von Becke (B88)^[144] und Perdew's Korrelationsfunktional (P86)^[145] zusammen mit dem Standardbasissatz def-SVP^[175] erhalten. Für die Phenylringe der PPh₃-Gruppen wurde mit Ausnahme des α -C-Atoms ein reduzierter Basissatz verwendet (Benzol-Basissatz). Dabei wurden die Standard-Kriterien für die Geometriekonvergenz verwendet. Für alle Energie- und Gradientenberechnungen im Programmpaket TURBOMOLE kam ein feineres Grid („m4“) und ein strengeres SCF-Konvergenzkriterium (maximale Energievariation von 10^{-8} a.u.) zum Einsatz. Zudem wurde die RI-Näherung unter Verwendung von Hilfsbasen^[132,133,176-180] genutzt. Stationäre Punkte wurden durch analytische Berechnung der Hesse-Matrix auf diesem Niveau charakterisiert.^[181,182] Die Kombination BP86/def-SVP wird im Folgenden als BPI⁹ abgekürzt.

Zum Zwecke der Bindungsanalyse wurden einige Moleküle unter Symmetriezwang mit dem Programmpaket ADF2006^[183-186] auch unter Verwendung des BP86-Dichtefunktionals nachoptimiert. Für alle Elemente wurde hierbei der Standardbasissatz TZ2P^[187] verwendet. Kernelektronen (1s für Li - Mg, [He]2s2p für Al - Zn, [Ne]3s3p3d für Ga - Sr und [Ne]3s3p3d für Y - Cd [Ar]4s4p für In - Ba, [Ar]4s4p4d für La - Rn) wurden mit der *frozen-core*-Näherung behandelt. Ein Hilfsbasissatz aus s-, p-, d-, f- und g-STOs wurde für die Näherung der Elektronendichte sowie des Coulomb- und Austauschpotentials in jedem SCF-Cyclus verwendet.^[188] Skalar relativistische Effekte wurden mit Hilfe der *zeroth-order regular approximation* (ZORA-Näherung)

⁹ Alle Berechnungen mit Ausnahme der Elektronendichten für AIM-Analysen wurden mit Sätzen von 5 d-Funktionen (*pure*) durchgeführt.

berücksichtigt.^[162,189,190] Die Geometriekonvergenz entsprach dabei dem GAUSSIAN03-Standardkriterium¹⁰ und die Integralgenauigkeit wurde auf den Wert 5 festgesetzt. Diese nachoptimierten Strukturen wurden durch erneute analytische Berechnung der Hesse-Matrix in ADF charakterisiert.^[191,192] Das Niveau BP86/TZ2P wird im Folgenden als BPIII abgekürzt. Darstellungen der optimierten Strukturen wurden mit dem Programm SCHAKAL angefertigt.^[193] Schwingungsellipsoid-Darstellungen von Kristallstrukturdaten wurden mit Hilfe des SHELXTL-PLUS-Programmpaketes^[194] erstellt. Informationen über Strukturen, die nicht der Arbeit von Prof. Petz und Prof. Neumüller entstammten, wurden der Cambridge Structural Database^[195] entnommen.

Thermodynamische Korrekturen wurden für BPIII-optimierte Geometrien mit BPIII berechnet und für BPI-optimierte Geometrien mit BPI. Der Standardzustand für alle thermodynamischen Daten wurde mit $T = 298.15$ K und $p = 1$ atm festgelegt. Die um die Nullpunkts-Schwingungsenergie korrigierten Dissoziationsenergien (D_e) werden als D_0 bezeichnet. Werden die Reaktionen zudem bei endlicher Temperatur betrachtet ergibt sich ΔH^{298} . Die Berücksichtigung entropischer Beiträge führt dann zur Freien Dissoziationsenergie D_0^{298} .

Verbesserte Energien wurden durch Einzelpunktrechnungen auf den BPI-Geometrien mit Hilfe des Programmpaketes TURBOMOLE erhalten. Dabei kam neben BP86 die MP2-Methode zum Einsatz, in der alle Nichtvalenz-Elektronen der *frozen-core*-Näherung unterworfen wurden. Für diese Energien wurde der def2-TZVPP-Basisatz^[196] verwendet, für den ebenfalls Hilfsbasen existieren,^[179] sodass die RI-Näherung für beide Methoden zum Einsatz kommen konnte. Die resultierenden Kombinationen BP86/def2-TZVPP und MP2/def2-TZVPP werden mit BPII und MPII abgekürzt. In einigen Fällen wurde die von Grimme vorgeschlagene *spin-component-scaled*-Korrektur der MP2-Werte (SCS-MP2) unter Verwendung der Standardparameter ($p_s = 1.2$; $p_T = 1/3$) vorgenommen.^[197] Die Berechnung von CCSD(T)-Werten als Referenzenergien erfolgte mit dem Programmpaket MOLPRO2006^[198] auch unter Verwendung

¹⁰ Maximale Änderung des Gradienten $4.5 \cdot 10^{-4}$ a.u. und QMW der Änderungen des Gradienten $3 \cdot 10^{-4}$ a.u. Zudem maximale Änderung der Auslenkung $1.8 \cdot 10^{-3}$ a.u. und QMW der Auslenkungsänderungen $1.2 \cdot 10^{-3}$ a.u.

des def2-TZVPP-Basissatz jedoch ohne RI-Näherung. Die def- und def2-Basissätze enthalten *small-core*-ECPs für die Elemente Rb - Rn.^[199]

Für den Methodenteil (Kap. 5.1) wurden darüber hinaus weitere Dichtefunktionale verwendet (B3LYP^[147,151], PBE0^[200,201]), die in TURBOMOLE implementiert sind. Zudem wurden neben weiteren Standardbasissätzen aus dem Programmpaket TURBOMOLE (def-TZVP, def-TZVPP, def-QZVPP)^[175,196,202] die korrelationskonsistenten Basissätze von Dunning und Mitarbeitern (cc-pVNZ, aug-cc-pVNZ)^[203,204], sowie zwei von Pople und Mitarbeitern entwickelte Basissätze (6-31G(2d), 6-311G(2d))^[153] verwendet. Darüber hinaus kamen die pcN-Basen^{[205-209][210]} von Jensen zum Einsatz. Für ADF-Rechnungen wurde zudem die Standardbasis QZ4P ohne *frozen-core*-Näherung benutzt.^[185] Abschätzungen des Basissatzlimit-Wertes für Dissoziationsenergien wurden durch Extrapolationen der cc-pVNZ- und pcN-Werte nach Feller erhalten.^[211] Zu diesem Zweck kamen auch die Komposit-Methoden CBS-QB3^[212], CBS-4M^[213,214], G1^[215], G2^[150], G2MP2^[216] und G3MP2B3^[217] zum Einsatz, wie sie im Programmpaket GAUSSIAN03 implementiert sind. Für einige Rechnungen war es nötig, die Teilrechnungen der Komposit-Methoden einzeln durchzuführen und die CCSD(T)-, QCISD(T)- und MP4-Berechnungen mit MOLPRO2006 vorzunehmen. Die Komposit-Methoden bauen auf HF (CBS-4M), MP2(full)¹¹ (G1, G2, G2MP2) oder B3LYP-Geometrien (CBS-QB3, G3MP2B3) auf und skalieren die entsprechenden Schwingungsfrequenzen, um thermodynamische Daten zu erhalten. Der Rechenschritt, welcher die Genauigkeit bestimmt, ist MP4 (CBS-4M), QCISD(T) (alle G-Methoden) oder CCSD(T) (CBS-QB3) zusammen mit einem Extrapolationsschema für die CBS-Methoden und aufeinander aufbauenden MP2/MP4-Berechnungen für die G-Methoden. Alle Komposit-Methoden führen empirische Korrekturterme ein, die von der Zahl der α - und β -Elektronen und/oder vom Wert des S^2 -Operators abhängen und fehlende Korrelations- und Basissatzeffekte kompensieren sollen. Eine Aufstellung der Einzelrechnungen, die für die einzelnen Komposit-Methoden nötig sind, findet sich im Anhang in Tabelle D2.

¹¹ Der Grund für die Nichtnutzung der *frozen-core*-Näherung liegt darin, dass zur Zeit der Entwicklung dieser Methode keine analytischen Gradienten für MP2(fc) im Programmpaket GAUSSIAN implementiert waren.

Für die Berechnung von pK_a -Werten waren Solvenseffekte zu berücksichtigen, die mit dem Kontinuums-Modell C-PCM von Barone und Cossi^[152] auf BP86/def2-TZVPP mit dem Programmpaket GAUSSIAN03 erhalten wurden. Für alle Rechnungen mit GAUSSIAN03 wurde die RI-Näherung nicht verwendet. In allen C-PCM-Rechnungen wurden die Variablen TSNUM und TSARE (Tesserae auf jeder Sphäre und die Fläche jeder Sphäre) auf 240, bzw. 0.3 gesetzt, wie es von Magill und Yates vorgeschlagen wurde.^[218] Werte für die Freie Solvatationsenergie (ΔG_{solv}) wurden letztlich mit Hilfe der „scfvac“-Unterfunktion von GAUSSIAN03 unter Verwendung von UAHF-Atomradien für den Aufbau der Kavität erhalten.

Zur Bindungsanalyse wurden Kohn-Sham-Orbitale aus BPI-Rechnungen mit Hilfe des Programms Molekel^[219] dargestellt. Die NBO-Analyse wurde mit dem im Programmpaket GAUSSIAN03 implementierten NBO3.1-Modul mit BP86/def2-TZVPP ohne RI-Näherung durchgeführt. Aufgrund des geringen Fehlers den die RI-Näherung einführt, sind diese Energien ähnlich zu BPII-Ergebnissen und werden dementsprechend ebenfalls mit BPII bezeichnet. Zur Erzwingung von bestimmten Lewis-Strukturen wurde das „CHOOSE“-Schlüsselwort benutzt.

Die Analyse der Elektronendichte im Sinne der AIM-Methode wurde mit Hilfe einer erweiterten und verbesserten Version des AIMPAC-Programms vorgenommen.^[220,221] Zu diesem Zweck wurden mit Hilfe des Programmpaketes GAUSSIAN03 Dateien erzeugt, die BPII- und MPII-Elektronendichten enthalten.

Die Wechselwirkungsenergie verschiedener Moleküle wurde mit Hilfe der Energie-Dekompositions-Analyse (EDA) untersucht, die unabhängig von Morokuma sowie Ziegler und Rauk entwickelt wurde. Diese Analysen fanden durchweg auf BPIII-Niveau statt. Darüber hinaus wurde eine Orbitallöschungsprozedur für einige Komplexe durchgeführt, um Hin- und Rückbindungsanteile zu quantifizieren. Mit Hilfe dieser Methode ist es möglich, den Term $\Delta E_{\pi}(a'')$ in zwei Beiträge $\Delta E_{\pi}(L \rightarrow M)$ and $\Delta E_{\pi}(M \rightarrow L)$ aufzuteilen, die der π -Donierung vom Liganden zum Metall-Fragment und umgekehrt entsprechen. Zu diesem Zweck wurde die EDA unter Löschung der virtuellen a'' -Orbitale am Liganden wiederholt, um den Term $\Delta E_{\pi}(L \rightarrow M)$ zu erhalten. Entsprechend wird der Term $\Delta E_{\pi}(M \rightarrow L)$ errechnet durch eine Analyse ohne virtuelle a'' -Orbitale am

Metall-Fragment. Diese beiden Terme ergeben in der Summe nicht exakt $\Delta E_{\pi}(a'')$ - ein Restterm verbleibt.

In dieser Arbeit sollen für einige, häufig verwendete Niveaus Abkürzungen verwendet werden:

- BPI: BP86/def-SVP unter Nutzung der RI-Näherung. Benzol-Basissatz für PPh_3 -Gruppen.
- BPII: BP86/def2-TZVPP//BP86/def-SVP unter Nutzung der RI-Näherung. Bei Berechnung von NBO- und AIM-Daten ohne RI-Näherung.
- BPIII: BP86/TZ2P//BP86/TZ2P (ADF-Berechnungen)
- MPII: MP2/def2-TZVPP//BP86/def-SVP unter Nutzung der RI-Näherung.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Methodische Vorarbeiten

5.1.1 Einführung

Bei der früheren Untersuchung der CS₂- und CO₂-Addukte der Carbodiphosphorane zeigte sich eine ungewöhnlich große Diskrepanz zwischen den mit DFT- und MP2-Methoden berechneten Dissoziationsenergien für die Reaktion **CX₂-1R** → CX₂ + **1R** mit X = O, S, insbesondere für R = Ph.^[57] Es ergab sich daher die Notwendigkeit einer Untersuchung der Genauigkeit der verwendeten Methoden, um die Zuverlässigkeit der Daten zu gewährleisten und die Fehlergrenzen abzuschätzen. Im Folgenden werden anhand der Addukte der Carbodiphosphorane mit Lewis-Säuren der Hauptgruppen die Diskrepanzen zwischen den verwendeten Methoden aufgezeigt. Es folgt eine Diskussion der Methodenabhängigkeit von Geometrien, Energien und anderen Eigenschaften. Die Resultate dieses Kapitels sind mit verschiedenen Rechenmethoden erstellt worden, sodass die Beschreibung des theoretischen Niveaus für die einzelnen Werte recht ausführlich ausfällt. Das Kapitel schließt mit der Festlegung von Standardmethoden für die weiteren Teile dieser Arbeit.

5.1.2 Auslöser der Vorarbeiten

In Erweiterung der auf diesem Gebiet durchgeführten Diplomarbeit wurden Mono-Addukte und Di-Addukte der Carbodiphosphorane **1H**, **1Me** und **1Ph** mit den Lewis-Säuren H⁺, BH₃, BCl₃, AlCl₃, CO₂ und CS₂ berechnet und deren Dissoziationsenergien¹² mit BP86 und MP2 bestimmt. Es zeigte sich, dass die Diskrepanz zwischen diesen

¹² Die Dissoziationsenergie (D_e) ist hierbei in der üblichen Weise definiert als Reaktionsenergie (ΔE) der Reaktion **LS-1R** → LS + **1R**. Damit zeigen positive D_e-Werte stabile Addukte an.

Tabelle 4 Statistische Daten zur Differenz in den Dissoziationsenergien $\Delta^{[a]}$ auf BP86/def-SVP-Geometrien für LS = H⁺, BH₃, BCl₃, AlCl₃, CO₂ und CS₂. Gegeben ist der arithmetische Mittelwert (AM), der quadratische Mittelwert (QMW) und der Maximalwert der absoluten Abweichung (MAX) in kcal/mol für die Mono- und Di-Addukte der Carbodiphosphorane C(PR₃)₂ mit R = H, Me, Ph.

	$\begin{array}{c} \text{R}_3\text{P} \\ \diagup \\ \text{C}-\text{LS} \\ \diagdown \\ \text{R}_3\text{P} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{R}_3\text{P} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{R}_3\text{P} \end{array} + \text{LS}$			$\begin{array}{c} \text{R}_3\text{P} \\ \diagup \\ \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{LS} \\ \searrow \text{LS} \end{array} \\ \diagdown \\ \text{R}_3\text{P} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{R}_3\text{P} \\ \diagup \\ \text{C}-\text{LS} \\ \diagdown \\ \text{R}_3\text{P} \end{array} + \text{LS}$		
	AM	QMW	MAX	AM	QMW	MAX
1H	-5.5	7.2	12.6	-8.1	10.2	18.3
1Me	-7.6	9.9	16.9	-11.3	14.5	23.4
1Ph	-17.8	21.5	33.8	-12.8	15.3	23.9

[a] $D_e(\text{BP86/def2-TZVPP}) - D_e(\text{MP2/def2-TZVPP})$

beiden Methoden ungewöhnlich groß war. Tabelle 4 gibt statistische Daten zur Differenz der ermittelten D_e -Werte.

Der arithmetische Mittelwert (AM) zeigt an, dass die BP86-Energien im Schnitt erheblich geringer sind als die MP2-Werte - angezeigt durch die negativen Werte für AM. Bei der Ermittlung von AM heben sich positive und negative Abweichungen Δ auf. Eine andere Sicht liefern die quadratischen Mittelwerte (QMW), bei denen diese Kompensation nicht stattfindet. Zudem fließen in QMW große Werte für Δ stärker ein, als bei AM. Da große Abweichungen bei der methodischen Diskussion besonders problematisch sind, ist dieser Wert der aussagekräftigere. QMW zeigt an, dass die mit BP86 ermittelten Dissoziationsenergien im Schnitt um 7 - 21 kcal/mol niedriger liegen als die MP2-Werte. Maximale Abweichungen (MAX) werden gar mit bis zu 33.8 kcal/mol notiert. Die vorliegenden statistischen Daten zeigen an, dass BP86 und MP2 die Energien der untersuchten Systeme stark unterschiedlich beschreiben. Zudem steigen die Abweichungen mit zunehmender Systemgröße dramatisch an. Die Maximalwerte für QMW, AM und MAX werden bei den phenylsubstituierten Carbodiphosphoranen erhalten. Doch selbst die Addukte mit **1H** zeigen große Unterschiede zwischen DFT- und *ab-initio*-Berechnung. Aufgrund der vorliegenden Daten war eine genauere Untersuchung der Hintergründe dieser Diskrepanzen nötig, um entscheiden zu können, welche Methode für die Berechnung der in dieser Arbeit besprochenen Molekülklassen die zuverlässigsten Ergebnisse liefert.

5.1.3 Vergleichstest für Geometrieoptimierungen

Um die Zuverlässigkeit der eingesetzten Methoden für die Geometrieoptimierung zu überprüfen, wurde ein Satz an literaturbekannten Kristall- und Elektronenbeugungsstrukturen zusammengestellt (Abbildung 2) und die Abweichung der wichtigsten Bindungsparameter von den experimentellen Werten ermittelt.

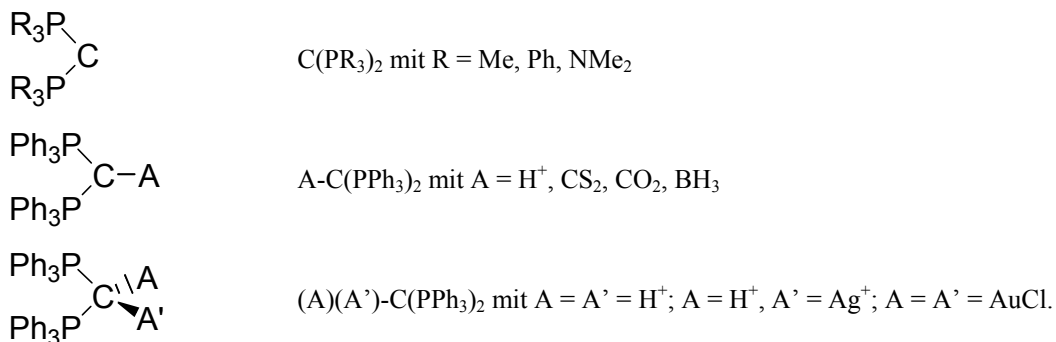


Abbildung 2 Satz an Molekülen, die für den Methodentest zur Geometrieoptimierung ausgewählt wurden. Für Referenzen zu den experimentellen Strukturen siehe Tabellen 1, 2 und 3 in Kapitel 1.

Die statistische Auswertung dieser Daten für $d(C-P)$, $\angle(PCP)$ und $d(C-A)$ zeigt Tabelle 5. Sowohl QMW als auch AM zeigen für den Abstand $d(C-P)$, dass BP86 etwas größere Abweichungen zum Experiment aufweist als MP2.¹³ Die maximalen Abweichungen beider Methoden sind vergleichbar hoch. Die Bindungslängen zum jeweiligen Addukt $d(C-A)$ werden mit der DFT-Methode etwas genauer beschrieben. Auch der flexible PCP-Winkel in den minimierten BP86-Geometrien ähnelt den Kristall- und Elektronenbeugungsstrukturen mehr als es für die MP2-Geometrien der Fall ist. Eine Verbesserung des Basissatzes von def-SVP auf def-TZVP führt bei beiden Methoden zu einer Verschlechterung der Übereinstimmung für die Parameter $d(C-P)$ und $\angle(PCP)$ und zu geringfügig besserer Beschreibung von $d(C-A)$. Dies deutet auf eine Fehlerkompensation im Falle des kleineren def-SVP-Basissatzes hin.

Aufgrund des geringen Rechenaufwandes und der guten Übereinstimmung mit den experimentellen Strukturen erweist sich die Kombination BP86/def-SVP als bester

¹³ Wird **1Me** aus dem Datensatz entfernt, ergibt sich eine etwas bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment mit QMW(BP86/def-SVP) für $d(C-P)$ von 0.036 Å. Für eine Diskussion der Elektronenbeugungsstruktur von **1Me** siehe Kapitel 5.2.2.

Tabelle 5 Statistische Daten für die Geometrieoptimierung der in Abbildung 2 aufgeführten Moleküle mit verschiedenen theoretischen Niveaus. Gegeben ist der quadratische Mittelwert (QMW), der arithmetische Mittelwert (AM) und der Maximalwert der absoluten Abweichung (MAX) in kcal/mol sowie die Anzahl der berücksichtigten Datenpunkte. Die Werte beziehen sich auf die Abweichung der berechneten Parameter von den experimentell bestimmten. Abstände sind in Å, Winkel in Grad gegeben.

Parameter	Größe	BP86		MP2	
		SVP	TZVP	SVP	TZVP
d(C-P)	AM	0.038	0.044	0.015	0.020
	MAX	0.065	0.070	0.055	0.066
	QMW	0.041	0.046	0.025	0.031
	Anzahl	11	11	10	10
d(C-A)	AM	0.014	0.011	0.016	0.005
	MAX	0.030	0.032	0.041	0.031
	QMW	0.019	0.020	0.022	0.018
	Anzahl	5	5	4	4
<(PCP)	AM	1.11	– 1.42	– 6.26	– 7.69
	MAX	13.30	25.80	20.20	21.50
	QMW	6.42	10.26	10.61	10.85
	Anzahl	10	10	9	9

Kompromiss zwischen Rechenaufwand und Genauigkeit. Die Abweichungen von Kristallstrukturdaten sind hierbei mit etwa 1 - 5 pm für Bindungslängen und 5 - 10° für Bindungswinkel zu erwarten. In einigen Testrechnungen zeigte sich, dass ein Verzicht auf die RI-Näherung in diesen Rechnungen zu Änderungen in Bindungslängen von etwa 0.1 pm und Bindungswinkeln von etwa 0.1° führt. Dies ist in Übereinstimmung mit den ausführlichen Testrechnungen der Basissatz-Entwickler.^[178]

Eine weitere Frage war der Einfluss der Geometrieoptimierungs-Methode auf die resultierenden Dissoziationsenergien. Tabelle 6 zeigt Energien, die mit BP86/def-TZVP und MP2/def-TZVP auf den optimierten Geometrien erhalten wurden und Einzelpunkt-rechnungen auf der jeweils anderen Geometrie. Es zeigt sich, dass für die Addukte von **1H** und **1Me** Unterschiede von unter 1.5 kcal/mol zwischen den Energieberechnungen auf BP86- und MP2-Geometrien gefunden werden. Bei **LS-1Ph** sind die Abweichungen mit 3.5 kcal/mol (**BCl₃-1Ph**) bis 4.6 kcal/mol (**CO₂-1Ph**) etwas größer, können jedoch bei Weitem nicht die intrinsischen Differenzen zwischen BP86- und MP2-Werten von bis zu 33.8 kcal/mol (**BCl₃-1Ph**) für die Dissoziation erklären.

Tabelle 6 Effekt der Geometrieoptimierungs-Methode auf die Dissoziationsenergien für einige Addukte **LS-1R**. D_e -Werte sind in kcal/mol gegeben

Energie//Geometrie	LS = CS ₂			LS = BCl ₃			LS = CO ₂
	1H	1Me	1Ph	1H	1Me	1Ph	1Ph
BP86/def-TZVP//BP86/def-TZVP	34.0	25.1	12.7	40.2	42.1	26.6	
BP86/def-TZVP//MP2/def-TZVP	33.8	24.4	16.7	39.8	41.8	30.1	
MP2/def-TZVP//MP2/def-TZVP	32.9	32.0	32.6	53.3	59.3	60.4	– 8.8
MP2/def-TZVP//BP86/def-TZVP	32.6	30.9	37.3	52.7	58.8	64.7	– 13.4

5.1.4 Vergleichstest für Dissoziationsenergien

Nachdem das theoretische Niveau der Geometrieoptimierung als Ursache der beobachteten Diskrepanzen ausgeschlossen werden konnte, stellte sich die Frage nach der Genauigkeit der berechneten Energien. Ein Multireferenzcharakter der betrachteten Moleküle konnte durch testweise durchgeführte CASSCF-Rechnungen¹⁴ wie zu erwarten ausgeschlossen werden. Naheliegend war das Auftreten von Basissatzeffekten, sodass diese an den beiden Addukten mit den größten Abweichungen für DFT- und MP2-Energien (**CS₂-1R**- und **BCl₃-1R**) untersucht wurden. Um festzustellen, ob das BP86-Funktional Ursache des Problems ist, wurden die Rechnungen auch mit B3LYP durchgeführt. Die Ergebnisse mit verschiedenen Familien an Basissätzen (BS) zeigt Tabelle 7.

¹⁴ CASSCF = *complete active space self consistent field*

Tabelle 7 Dissoziationsenergien der **CS₂-1R**- und **BCl₃-1R**-Addukte errechnet mit BP86, B3LYP und MP2 unter Verwendung verschiedener Basissätze auf MP2/def-SVP-Geometrien. Alle DFT-Energien wurden ohne RI-Näherung bestimmt. Energien sind in kcal/mol gegeben.

Basissatz	A Methode	LS = CS ₂									LS = BCl ₃								
		1H			1Me			1Ph			1H			1Me			1Ph		
		B3LYP	BP86	MP2	B3LYP	BP86	MP2	B3LYP	BP86	MP2	B3LYP	BP86	MP2	B3LYP	BP86	MP2	B3LYP	BP86	MP2
def-SVP		30.9	33.6	29.8	23.3	26.4	27.8	10.5	15.6	25.6	39.9	39.2	49.2	45.2	45.1	57.5	29.6	30.3	54.4
def-TZVP		30.9	33.4	33.1	21.1	24.5	31.2	7.6	12.9	33.7	40.4	39.8	52.7	41.0	41.5	59.2	25.1	26.7	61.7
def-TZVPP		28.5	31.7	34.0	18.2	22.4	29.9	5.6	11.2	27.0	37.3	37.2	49.9	38.0	39.1	56.1	22.4	24.3	53.2
def-QZVPP		26.4	29.6	34.4	15.2	19.3	29.3				35.6	35.6	50.0	35.6	36.7	55.3			
cc-pVDZ		32.3	35.2	31.1	24.9	28.3	28.8	10.0	15.4	23.8	40.1	39.7	48.6	44.2	44.6	56.2	27.1	28.5	51.3
cc-pVTZ		28.7	32.0	34.6	18.6	22.7	30.3	5.6	11.2	26.8	37.3	37.2	50.1	38.2	39.2	56.0	22.4	24.2	52.5
cc-pVQZ		27.8	31.0	35.6	16.9	21.0	30.8	4.4	10.1		36.8	36.8	50.8	36.9	38.0	56.2			
cc-pV5Z		26.6	29.8	35.2							35.8	35.8	50.4						
Extrapoliert (DTQ/5) ^[a]		26.3	29.2	35.4	16.3	20.3	31.1	4.0	9.7	28.6	35.7	35.7	50.6	36.5	37.7	56.1			
aug-cc-pVDZ		33.8	36.9	39.9	26.3	30.3	40.4	13.1	18.6	41.4	41.7	41.5	55.8	44.1	44.9	65.1	29.1	31.0	
aug-cc-pVTZ		29.0	32.4	37.7	18.6	22.9	34.4				37.7	37.7	52.8	38.3	39.5	59.8			
aug-cc-pVQZ		27.9	31.1	36.9							36.8	36.8	51.8						
aug-cc-pV5Z		26.3	29.9																
Extrapoliert (DTQ/5) ^[a]		26.0	29.6	36.4							36.5	36.5	51.3						
pc0		70.8	70.9		66.3	66.3		45.1	47.8		82.5	78.9		88.7	85.0		69.5	66.8	
pc1		31.0	33.8		20.9	24.5		9.3	15.2		42.2	41.8		42.7	43.4		27.7	29.7	
pc2		26.3	29.3		15.8	19.8		3.8	9.4		36.2	36.0		36.5	37.4		21.1	22.9	
pc3		26.2	29.4		14.9	19.0					35.5	35.4		35.3	36.4				
pc4		26.3	29.5								35.5	35.5							
Extrapoliert (012) ^[a]		25.7	28.7		15.2	19.2		2.8	8.1		35.2	34.9		35.5	36.4		19.9	21.4	
Extrapoliert (0123) ^[a]		26.0	29.1		15.0	19.0					35.3	35.1		35.3	36.3				
Extrapoliert (01234) ^[a]		26.1	29.3								35.4	35.3							
TZ2P			29.0 ^[b]			18.7 ^[b]			9.3 ^[b]										
QZ4P			29.5 ^[b]			18.8 ^[b]			10.0 ^[b]										
6-31G(d)		32.2 ^[b]	33.8	31.3	23.5 ^[b]	26.1 ^[b]		8.0 ^[b]	12.5 ^[b]										
6-311G(2d)		28.2 ^[b]	31.0	34.5	19.4 ^[b]	23.2 ^[b]	29.1 ^[c]	5.8 ^[b]	11.9 ^[b]	30.7 ^[c]									

[a] Extrapoliert mit Hilfe der Feller-Methode.^[211] [b] BP86/def-TZVP-Geometrie. [c] B3LYP/6-311G(2d)-Geometrie.^[57]

Aus der Fülle an Daten lassen sich einige Erkenntnisse gewinnen. Zunächst lässt sich feststellen, dass die verschiedenen Arten an Basissätzen (def-X : TURBOMOLE^[175,196,202,222], cc-pVNZ, aug-cc-pVNZ: Dunning^[203,204], pcN: Jensen^[205-209], TZ2P,QZ4P: ADF^[185]; 6-31G(2d), 6-311G(2d): Pople^[153]) zu vergleichbaren Energien konvergieren. Im Folgenden seien die einzelnen BS-Familien nacheinander diskutiert. Die *split-valence* Basissätze der Ahlrichs-Gruppe zeigen das Verhalten, welches bereits von den Autoren angemerkt wurde: Der def-QZVPP-Basissatz erreicht sowohl für DFT- als auch MP2-Rechnungen nahezu das BS-Limit, doch bereits mit dem erheblich kleineren def-TZVPP-Basissatz werden in den meisten Fällen sehr gute Ergebnisse erzielt. Bei der Betrachtung der Dunning-Basen zeigt sich, dass die Berücksichtigung von diffusen Funktionen nicht notwendig ist, da der Zusatz derselben (aug-) zu den cc-pVNZ-Basen nur zu geringfügigen Änderungen der Dissoziationsenergien führt und die beiden Serien zum gleichen D_e -Wert konvergieren. Die von Jensen entwickelten pcN-Basen wurden entworfen, um für DFT-Rechnungen zum BS-Limit extrapolieren zu können. Es zeigt sich, dass bereits mit dem pc2-Basissatz (der etwa cc-pVTZ-Qualität aufweist) Werte erhalten werden, die recht nahe am BS-Limit liegen. Dies ermöglicht eine Extrapolation unter Verwendung der pc0-, pc1- und pc2-Energien (012), die recht gute Ergebnisse im Vergleich zu aufwändigeren Extrapolationen (0123, 01234) liefert und daher auch auf große Systeme anwendbar ist. Die im ADF-Programm eingesetzten STO-Basissätze TZ2P und QZ4P liefern recht ähnliche Ergebnisse und sind erstaunlich nahe am BS-Limit.¹⁵ Die Pople-Basissätze 6-31G(d) und 6-311G(2d) hingegen liefern Ergebnisse, die noch nicht zum BS-Limit konvergieren.

Die Berechnungen mit den untersuchten Basissatz-Familien zeigen auf, dass die Ergebnisse der Basissätze def-QZVPP, cc-pV5Z, aug-cc-pV5Z, QZ4P und pc3 recht nahe am extrapolierten Limit für die einzelnen Methoden sind. Vergleichbare Energien liefern die Basissätze def-TZVPP, cc-pVTZ, TZ2P und 6-311G(2d), die sowohl für DFT- als auch MP2-Rechnungen ein besseres Verhältnis von Rechenaufwand zu gewünschter Genauigkeit zeigen.

¹⁵ Aufgrund der abweichenden Geometrie werden auch Werte unterhalb des BS-Limits erhalten.

In einem weiteren Schritt wurden anhand der **CS₂-1R**-Addukte die Basissatzfehler für BP86 und MP2 quantifiziert (Tabelle 8). Dabei wurde der Basissatz-Superpositionsfehler (BSSE = *basis set superposition error*) mit Hilfe der Counterpoise-Methode^[223] bestimmt und der Basissatz-Unvollständigkeitsfehler (BSIE = *basis set incompleteness error*) als Differenz zur ermittelten Dissoziationsenergie am Basissatzlimit berechnet. Während der BSSE die Dissoziationsenergie immer erniedrigt, kann der BSIE sowohl positiv als auch negativ sein. Beide Fehler verschwinden im Grenzfall eines vollständigen Basissatzes.

Tabelle 8 zeigt, dass der BSIE für BP86 und MP2 vergleichbar ist. Während sich für BP86 allerdings monotonen Verhalten innerhalb einer Basissatz-Serie zeigt, ist dies für MP2 bei R = H, Me nicht der Fall. Deutlich zeigt sich, dass die *double*- ξ -Basissätze def-SVP, (aug-)cc-pVDZ, pc0 und 6-31G(d) für beide Methoden stark vom BS-Limit abweichende Energien ergeben. Auch der def-TZVP-Basissatz zeigt überwiegend recht große Fehler und eignet sich ebenfalls nicht für zuverlässige Energieberechnungen. Dagegen zeigen sich insbesondere für def-TZVPP und TZ2P recht geringe Differenzen zum BS-Limit, sowohl für BP86- als auch MP2-Werte.

Schwieriger ist die Interpretation der Werte für die BSSE-Korrekturen. Während der BSSE der BP86-Rechnungen ab den *triple*- ξ -Basissätzen vernachlässigbar klein wird,¹⁶ zeigen sich bei MP2 ungewöhnlich große Werte. Sowohl für die *double*- ξ -Basissätze als auch für def-TZVP liegen die berechneten Counterpoise-Korrekturen bei bis zu 24.0 kcal/mol und sind damit in der Größenordnung der berechneten Dissoziationsenergien. Ein Vergleich mit den ermittelten Energien am Basissatzlimit zeigt allerdings, dass es wenig sinnvoll ist, einen D_e-Wert, der mit einem kleinen Basissatz erhalten wurde, um die BSSE-Korrektur anzupassen, da dies in den meisten Fällen zu einer Energie führt, die weiter von diesem BS-Limit entfernt liegt. Bessere Ergebnisse werden erzielt, wenn von vornherein ein ausreichend großer Basissatz gewählt und die BSSE-Korrektur vernachlässigt wird. Anders argumentiert, liefert der mit Hilfe der Counterpoise-Methode ermittelte BSSE vor allen Dingen eine Abschätzung über die Güte des Basissatzes, ist aber nicht notwendigerweise geeignet, die erhaltene Dissoziationsenergie in Richtung des BS-Limits zu korrigieren.

¹⁶ Testrechnungen zeigten, dass BSSE und BSIE bei DFT-Methoden recht unabhängig vom Funktional sind. Daher wurden die Werte nur mit BP86 bestimmt.

Tabelle 8 Dissoziationsenergien der **CS₂-1R**-Addukte mit BP86 und MP2 unter Verwendung verschiedener Basissätze auf MP2/def-SVP-Geometrien. Der BSSE wurde mit Hilfe der Counterpoise-Methode^[223] bestimmt. Der BSIE wurde als Differenz zum angegebenen Basissatzlimit berechnet. Alle Energien mit Ausnahme der D_e-Werte für MP2 wurden ohne RI-Näherung bestimmt und sind in kcal/mol gegeben.

A	Basissatz	BP86				MP2			
		D _e	BSIE	BSSE	(D _e -BSSE)	D _e	BSIE	BSSE	(D _e -BSSE)
1H	def-SVP	33.6	4.4	6.1	(27.5)	29.8	− 5.6	18.8	(11.0)
	def-TZVP	33.4	4.2	3.1	(30.3)	33.1	− 2.3	16.1	(16.9)
	def-TZVPP	31.7	2.5	0.9	(30.9)	34.0	− 1.4	5.9	(28.1)
	def-QZVPP	29.6	0.4	0.2	(29.4)	34.4	− 1.0	2.7	(31.8)
	cc-pVDZ	35.2	6.0	3.8	(31.4)	31.1	− 4.3	13.3	(17.8)
	cc-pVTZ	32.0	2.8	1.2	(30.8)	34.6	− 0.8	6.2	(28.4)
	cc-pVQZ	31.0	1.8	0.5	(30.5)	35.6	0.2	3.1	(32.6)
	cc-pV5Z	29.8	0.6	0.2	(29.6)				
	aug-cc-pVDZ	36.9	7.7	1.6	(35.2)	39.9	4.5	10.1	(29.8)
	aug-cc-pVTZ	32.4	3.2	0.8	(31.6)	37.7	2.3	4.9	(32.8)
	aug-cc-pVQZ	31.1	1.9	0.3	(30.8)				
	pc0	70.9	41.7	19.7	(51.2)				
	pc1	33.8	4.6	5.3	(28.5)				
	pc2	29.3	0.1	2.1	(27.2)				
	pc3	29.4	0.2	0.1	(29.3)				
	pc4	29.5	0.3	0.0	(29.5)				
	6-31G(d)	33.8	4.6	5.5	(28.3)	31.3	− 4.1	18.3	(13.0)
	6-311G(2d)	31.0	1.8	2.4	(28.6)	34.5	− 0.9	12.1	(22.4)
	TZ2P ^[a]	29.0	− 0.2						
	QZ4P ^[a]	29.5	0.3						
	Basissatzlimit	29.2	0.0	0.0	(29.2)	35.4	0.0	0.0	(35.4)
1Me	def-SVP	26.4	6.1	7.2	(19.2)	27.8	− 3.3	22.2	(5.6)
	def-TZVP	24.5	4.2	2.6	(21.9)	31.2	0.1	18.9	(12.3)
	def-TZVPP	22.4	2.1	1.2	(21.2)	29.9	− 1.2	7.4	(22.5)
	TZ2P ^[a]	18.7	− 1.6						
	QZ4P ^[a]	18.8	− 1.5						
	Basissatzlimit	20.3	0.0	0.0	(20.3)	31.1	0.0	0.0	(31.1)
1Ph	def-SVP	15.6	5.9	7.3	(8.3)	25.6	− 3.0	24.0	(1.6)
	def-TZVP	12.9	3.2	2.5	(10.4)	33.7	5.1	22.9	(10.8)
	def-TZVPP	11.2	1.5	1.2	(10.0)				
	TZ2P ^[a]	9.3	− 0.4						
	QZ4P ^[a]	10.0	0.3						
	Basissatzlimit	9.7	0.0	0.0	(9.7)	28.6	0.0	0.0	(28.6)

Demnach konnten *triple*- ξ -Basissätze mit zwei Sätzen an Polarisationsfunktionen (def-TZVPP, cc-pVTZ, TZ2P) als guter Kompromiss zwischen Genauigkeit und Rechenaufwand für DFT- und MP2-Methoden herausgearbeitet werden.¹⁷ Der Vergleich der BS-Limit-Energien in Tabelle 7 und 8 zeigt jedoch, dass die Diskrepanz zwischen BP86- und MP2- D_e -Werten verbleibt.

Die nächste Idee war der Einsatz anderer Dichtefunktionale zur Berechnung der Dissoziationsenergien, um eine möglicherweise fehlerhafte Beschreibung der Systeme durch BP86 aufdecken zu können. Tabelle 9 zeigt die Ergebnisse für die Dissoziation von **CS₂-1R** mit LDA-, GGA-, Hybrid- und meta-GGA-Funktionalen. Das gängige Hybridfunktional B3LYP zeigt wie auch die GGAs BVWN und BLYP niedrigere D_e -Werte als MP2. Mit dem meta-GGA TPSS werden Werte ähnlich zu BP86 erhalten. Während VWN eine qualitativ falsche Beschreibung liefert, ergibt die Berechnung mit reinem Slater-Austauschfunktional (S) oder SVWN die beste Übereinstimmung mit den MP2-Werten. Dies mag an der bekannten Eigenschaft der LDA-Funktionale zur Überschätzung von Dissoziationsenergien liegen, die in dem vorliegenden Fall durch glückliche Fehlerkompensation zu mit MP2 vergleichbaren Energien führt.

Alle Funktionale, die in der molekularen Quantenchemie häufig mit Erfolg eingesetzt wurden (BLYP, TPSS, BP86, B3LYP)^[117] zeigen deutlich niedrigere D_e -Werte als MP2, insbesondere für das phenylsubstituierte Carbodiphosphoran. Eine testweise durchgeführte Variation des HF-Austauschanteils im B3LYP-Funktional von 0 - 100%

Tabelle 9 Vergleich verschiedener Dichtefunktionale für die Dissoziationsenergien der **CS₂-1R**-Addukte auf MP2/def-SVP-Geometrien. Die Berechnungen für R = H, Me wurden mit dem def-QZVPP-Basissatz durchgeführt, für R = Ph wurde def-TZVPP mit RI-Näherung verwendet. Energien sind in kcal/mol angegeben.

	S	VWN	SVWN	BVWN	BLYP	BP86	B3LYP	TPSS	MP2
1H	41.7	– 68.8	49.9	11.0	20.0	29.6	26.4	29.8	34.4
1Me	34.4	– 97.5	44.2	– 3.8	7.6	19.3	15.2	20.0	29.3
1Ph	28.1	– 101.5	38.0	– 12.6	– 0.8	11.2	5.6	11.9	27.0

¹⁷ Im Laufe der Anfertigung dieser Arbeit wurden die überarbeiteten def2-Basen von Weigend und Mitarbeitern veröffentlicht.^[179,196] Da diese deutlich bessere Ergebnisse für Übergangsmetallverbindungen erzielen, werden sie in den Folgekapiteln verwendet.

führte zu einer Änderung der Dissoziationsenergie von **CS₂-1H** über einen Bereich von etwa 70 kcal/mol.

Nachdem die Unterschiede zwischen DFT- und MP2-Methoden auf keine offensichtliche Fehlerquelle zurückgeführt werden konnten, waren hochkorrelierte Rechnungen nötig, um zu entscheiden, welche der Methoden die korrekten Energien liefert. Dissoziationsenergien am Basissatz-Limit für B3LYP, BP86 und MP2 sind in Tabelle 10 zusammen mit CCSD(T)-Werten aufgeführt. Zudem wurde die Komposit-Methode CBS-QB3 angewendet, die entworfen wurde, um Energien am BS-Limit zu liefern.

Die Extrapolation wurde bei den DFT-Methoden mit Hilfe der cc-pVNZ- und der pcN-Basen durchgeführt, die ähnliche Ergebnisse liefern. Für **BCl₃-1Ph** war die Berechnung der cc-pVQZ-Werte nicht mehr möglich. Die MP2-Werte für **LS-1Ph** sind Schätzwerte, da nur eine Extrapolation aus *double*- und *triple*- ξ -Basissätzen möglich war. Dennoch lässt sich aus den präsentierten Werten deutlich ablesen, dass die MP2-Energien erheblich bessere Übereinstimmung mit den CCSD(T)-Daten zeigen. Dass CBS-QB3 vergleichbare Dissoziationsenergien liefert, untermauert die Güte der Ergebnisse. Zudem sind letztere Rechnungen noch für **LS-1Me** möglich. Für **CS₂-1H** wurden

Tabelle 10 Dissoziationsenergien für **CS₂-1R**- und **BCl₃-1R**-Addukte mit verschiedenen Methoden auf MP2/def-SVP-Geometrien. Gegeben sind Werte, die zum Basissatzlimit extrapoliert wurden in kcal/mol. Alle Werte wurden mit Hilfe der Feller-Methode extrapoliert.^[211] Die Berechnungen für diese Tabelle wurden mit Ausnahme der MP2-Werte ohne RI-Näherung durchgeführt.

Methode	Basissatz	LS = CS ₂			LS = BCl ₃		
		1H	1Me	1Ph	1H	1Me	1Ph
B3LYP	DTQ(5) ^[a]	26.3	16.3	4.0	35.7	36.5	
	012 ^[b]	25.7	15.2	2.8	35.2	35.5	19.9
BP86	DTQ(5) ^[a]	29.2	20.3	9.7	35.7	37.7	
	012 ^[b]	28.7	19.2	8.1	34.9	36.4	21.4
MP2	DT(Q)(5) ^[a]	35.4	31.1	28.6 ^[c]	50.6	56.1	52.9 ^[c]
CCSD(T)	DTQ ^[a]	38.0			48.6		
CBS-QB3 ^[d]		37.2	31.7		50.4	56.4	

[a] Extrapoliert unter Verwendung der cc-pVNZ-Basissätze von Dunning und Mitarbeitern. Für R = Me, Ph gilt $N_{max} = Q$, für R = H ist $N_{max} = 5$.

[b] Extrapoliert unter Verwendung der pcN-Basissätze von Jensen (siehe Kapitel 4).

[c] Ungenaue Werte, da nur DT-Extrapolation möglich war.

[d] Basierend auf B3LYP-Geometrien (siehe Tabelle D2 im Anhang).

darüber hinaus Rechnungen mit weiteren störungstheoretischen Methoden angefertigt, die nicht in Tabelle 10 aufgeführt sind. Während MP3 (36.4 kcal/mol) eine etwas genauere Dissoziationsenergie liefert, zeigen SCS-MP2 (31.8 kcal/mol) und SCS-MP3 (32.2 kcal/mol) stärker von den CCSD(T)-Rechnungen abweichende Werte. Somit erwies sich die MP2-Methode als bester Kompromiss zwischen Genauigkeit und Rechenaufwand für die Berechnung genauer Dissoziationsenergien für die Lewis-Säure-Addukte der Carbodiphosphorane. Es sei angemerkt, dass diese methodischen Untersuchungen nicht auf Übergangsmetallkomplexe übertragbar sind. Für diese Substanzklasse sind die MP2-Werte erheblich weniger zuverlässig - eine genauere Diskussion findet in Kapitel 5.5.2 statt.

5.1.5 Vergleichstest für Eigenschaften

Aus den Vorarbeiten zu den Dissoziationsenergien ergab sich, dass BP86 im Vergleich zu MP2 weniger zuverlässig ist. Es stellte sich nun die Frage, ob dies auch auf andere aus der Wellenfunktion oder der Dichte berechneten Eigenschaften zutrifft. Zunächst wurden NBO-Ladungen der Carbodiphosphorane **1R** mit R = H, Cl, Me, NH₂, NMe₂ und F sowie der Addukte **CS₂-1R** mit R = H, Me mit BP86 und MP2 ermittelt, die in Tabelle 11 dargestellt sind.

Die Daten zeigen an, dass mit MP2 eine geringfügig höhere negative Ladung am

Tabelle 11 NBO-Ladungen in e auf BP86/def-TZVP-Geometrien errechnet.

Parameter		1R mit R =						CS ₂ -1R mit R =	
		H	Cl	Me	NH ₂	NMe ₂	F	H	Me
q(C)	BP86/def-TZVP	-1.26	-1.30	-1.43	-1.47	-1.60	-1.64	-0.96	-1.01
	MP2/def-TZVP//BP86/def-TZVP	-1.34	-1.39	-1.49	-1.54	-1.66	-1.74	-1.02	-1.07
	$\Delta^{[a]}$	-0.08	-0.09	-0.06	-0.06	-0.06	-0.10	-0.06	-0.06
q(P)	BP86/def-TZVP	0.73	1.24	1.48	1.85	2.01	2.32	0.71	1.47
	MP2/def-TZVP//BP86/def-TZVP	0.87	1.32	1.55	1.94	2.08	2.42	0.86	1.54
	$\Delta^{[a]}$	0.15	0.09	0.07	0.09	0.07	0.10	0.15	0.08

[a] q(BP86)-q(MP2).

Zentralatom berechnet wird und umgekehrt die positive Ladung an den Phosphoratomen leicht zunimmt. Dieser Effekt wird in allen betrachteten Molekülen beobachtet, sodass es eine Verschiebung zwischen BP86- und MP2-Werten gibt, jedoch in beiden Fällen der gleiche Trend erhalten wird.

Diese Ladungskonzentration, die mit MP2 für das zentrale Kohlenstoffatom berechnet wird, spiegelt sich auch in einer Darstellung der Dichtedifferenz $\rho(\text{BP86/def-TZVP}) - \rho(\text{MP2/def-TZVP})$ wider, die in Abbildung 3 für **1H** dargestellt ist.

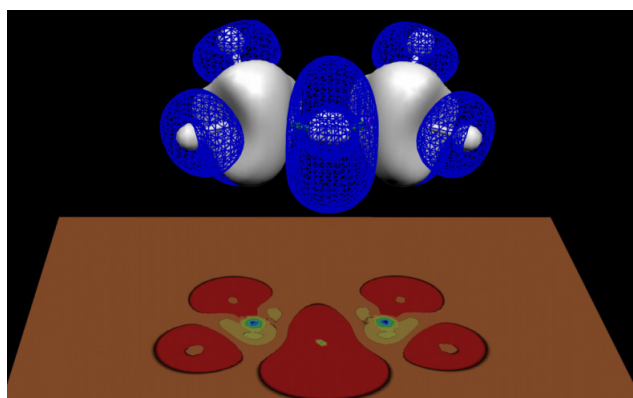


Abbildung 3 Darstellung der Dichtedifferenz $[\rho(\text{BP86/def-TZVP}) - \rho(\text{MP2/def-TZVP})]$ auf einer BP86/def-TZVP-Geometrie von **1H**. In grauen Bereiche weist die BP86-Dichte höhere Werte auf, während in blauen Bereichen die MP2-Dichte größer ist. Isodichte-Oberflächen mit einem Wert von 0.0005 a.u. wurden genutzt.

Während MP2 eine höhere Dichte am Zentralatom errechnet (blaue Bereiche), gibt BP86 einen größeren Wert für ρ an den Phosphoratomen.

NBO-Ladungen und die Darstellung der Dichte zeigen, dass es eine methodenbedingte Verschiebung zwischen BP86- und MP2-Eigenschaften gibt, die beobachteten Trends jedoch für beide Methoden gleich sind. Dies ist in Übereinstimmung mit der Auffassung, dass die aus Elektronendichten erhaltenen Eigenschaften weniger empfindlich auf das theoretische Niveau reagieren, als es bei den Energien der Fall ist. Somit lassen sich Dichten aus BP86-Rechnungen für die Analyse verwenden.

5.1.6 Methodik für pK_a -Berechnungen

Die Berechnung exakter pK_a -Werte benötigt eine genaue Bestimmung der Terme, die in Gleichung (75) gezeigt sind. Aus dieser Gleichung lässt sich ableiten, dass ein Fehler

von 1.36 kcal/mol in einem der Energieterme zu einem Fehler von einer pK_a-Stufe führt.

$$\text{pK}_a = \frac{\Delta G_{\text{gas}}^0 + \Delta \Delta G_{\text{solv}}^0 + G^0(\text{H}_{\text{gas}}^+) + \Delta G_{\text{solv}}^0(\text{H}^+)}{2.303 * RT}. \quad (75)$$

Während die letzten beiden Terme der Literatur entnommen werden können ($G^0(\text{H}_{\text{gas}}^+) = -4.39$ kcal/mol^[224], $\Delta G_{\text{solv}}^0(\text{H}^+) = -261.85$ kcal/mol^[218]), ist eine genaue Berechnung der Gasphasenbasizität ΔG_{gas}^0 und der Solvatationsenergie $\Delta \Delta G_{\text{solv}}^0$ nötig. Aufbauend auf den Arbeiten von Liptak und Shields^[224-227] sowie Magill und Yates^[113,218] werden im Folgenden die Ergebnisse der methodischen Vorarbeiten zur exakten Bestimmung dieser Parameter präsentiert.

Zunächst wurden Gasphasenbasizitäten einer Reihe von Carbodiphosphanen mit verschiedenen DFT-, *ab-initio*- und Komposit-Methoden berechnet. Aufgrund der

Tabelle 12 Statistische Daten zur Berechnung von Gasphasenbasizitäten ΔG_{gas}^0 mit verschiedenen Methoden und Basissätzen. Gegeben ist der arithmetische Mittelwert (AM), der quadratische Mittelwert (QMW) und der Maximalwert der absoluten Abweichung (MAX) in kcal/mol für die Abweichung von den mit CBS-QB3 bestimmten Werten. Berechnet wurden die Carbodiphosphorane **1R** mit R = H, Me, F, NH₂, Cl. Geometrieoptimierung wurde für die MP2- und HF-Werte auf MP2/def-SVP, für die BP86-Werte auf BP86/def-SVP, für die B3LYP-Werte auf B3LYP/def-SVP und für die Kompositmethoden auf den in Tabelle D2 (Anhang) angegebenen Niveaus durchgeführt. Thermodynamische Korrekturen für Nicht-Komposit-Methoden wurden der CBS-QB3-Rechnung entnommen. Die Einträge wurden aufsteigend nach QMW sortiert.

Methode	Basissatz	QMW	AM	MAX
MP2	def-TZVPP	0.9	-0.3	1.5
G2MP2	[a]	1.3	-0.2	2.6
G2	[a]	1.5	-0.2	3.1
G1	[a]	1.5	-0.1	2.3
G3MP2B3	[a]	1.7	-0.1	2.9
BP86	def-TZVPP	1.8	-1.2	3.0
PBE0	def-TZVPP	2.9	2.5	4.9
B3LYP	def-TZVPP	2.9	2.1	4.5
MP2	def-TZVP	4.3	1.7	8.0
BP86	def-TZVP	4.7	-2.7	7.3
CBS-4M	[a]	4.9	4.0	6.7
B3LYP	def-TZVP	5.3	0.7	7.1
HF	def-TZVPP	13.4	13.0	16.0
HF	def-TZVP	13.7	11.8	19.2

[a] Kompositmethoden mit Verwendung mehrerer Basissätze.

Erfahrung in der Literatur wurden die CBS-QB3-Werte als Referenz betrachtet und Tabelle 12 gibt statistische Daten zu Abweichungen der diversen Methoden von den CBS-Werten an. Es zeigt sich, dass die MP2/def-TZVPP-Ergebnisse noch näher an den Referenzwerten liegen als die Komposit-Methoden der G-Serie, die für die Berechnung exakter thermodynamischer Daten ausgelegt sind. Sowohl der mittlere Fehler (QMW) als auch der maximale Fehler (MAX) erreichen Werte, die der benötigten Genauigkeiten genügen. Die Kombination BP86/def-TZVPP stellt die beste DFT-Methode dar mit recht geringen Abweichungen von der Referenzmethode. Die Hybridfunktionale PBE0 und B3LYP ergeben etwas größere Fehler. Wiederum zeigt sich, dass der def-TZVP-Basissatz nicht für die Berechnung von exakten Energien geeignet ist, da sowohl MP2 als auch BP86 mit diesem BS wesentlich schlechter abschneiden (siehe auch [196]). Die Hartree-Fock-Methode eignet sich nicht für die Berechnung exakter Gasphasenbasizitäten. Um die Frequenzberechnung mit CBS-QB3 zu vermeiden, werden in der weiteren Arbeit thermodynamische Korrekturen aus BP86/def-SVP-Rechnungen verwendet.

Der zweite Parameter, für den Vergleichstests durchgeführt wurden, ist der Solvenskorrekturterm $\Delta\Delta G_{\text{solv}}^0$. Hier existiert keine Referenzmethode, sodass das Ziel in der Reduktion der kontrollierbaren Fehler bestand. Die Wahl des Solvensmodells fiel auf C-PCM, da dies erfolgreich für die N-heterocyclischen Carbene eingesetzt wurde^[218] und so ein direkter Vergleich der Werte möglich war. Testrechnungen mit dem methodisch ähnlichen COSMO-Modell zeigten, dass Korrekturterme aus verschiedenen Kontinuumsmodellen nicht direkt miteinander verglichen werden können. Testrechnungen zur Optimierung der Geometrien unter Verwendung des Kontinuumsmodells ergaben so geringe Abweichungen, dass Gasphasenstrukturen als ausreichend erachtet wurden. Die Entscheidung für eine Kombination aus Methode und Basissatz orientierte sich an den Erfahrungen aus den Vorrechnungen zu Dissoziationsenergien der Addukte der Carbodiphosphorane in diesem Kapitel. Tabelle 13 zeigt, dass der def-TZVPP-Basissatz recht geringe Fehler gegen einen Referenzbasissatz (aug-cc-pVTZ) liefert.

Da die Ergebnissen der einzelnen Methoden recht ähnlich sind, fiel die Wahl auf BP86, das in den bisherigen Vorarbeiten gute Ergebnisse lieferte. Damit ergab sich für den Solvenskorrekturterm die Kombination BP86/def-TZVPP als Ergebnis der Vorarbeiten. Wie bei den Energien diskutiert, wurden nach Veröffentlichung der def2-Basen^[196] diese für die Berechnungen der pK_a -Werte verwendet.

5.1.7 Zusammenfassung

Die methodischen Vorarbeiten, die an Addukten der Carbodiphosphorane mit Lewis-Säuren durchgeführt wurden, erlauben es, ein Standardniveau für die in dieser Arbeit präsentierten Rechnungen abzuleiten.

Für die Optimierung der Geometrien liefert die Kombination BP86/def-SVP unter Nutzung der RI-Näherung zuverlässige Strukturen, die Fehler im Bereich von 1 - 5 pm für Bindungslängen und 5 - 10° für Bindungswinkel im Vergleich zu experimentellen Strukturen erwarten lassen. Dabei ist die Berechnung von Einzelpunktenergien auf diesen Geometrien eine sinnvolle Näherung, um Optimierungen mit anspruchsvollen theoretischen Methoden zu vermeiden.

Ein Vergleichstest für Dissoziationsenergien der Addukte zeigte, dass die DFT-Energien insbesondere für Verbindungen, die **1Ph** enthalten, nicht zuverlässig sind. Erheblich bessere Übereinstimmung mit hochkorrelierten Werten liefert MP2. Dabei sind Basissätze von *triple- ξ* -Qualität ein guter Kompromiss zwischen Genauigkeit und Rechenaufwand. Die BSSE-Korrektur führt für dieses Rechenniveau nicht zu einer Verbesserung der erhaltenen Dissoziationsenergien. Die Basissätze def2-TZVPP und TZ2P liefern vergleichbare Energien und sind aufgrund ihrer Recheneffizienz durch Nutzung der RI-Näherung und der Verfügbarkeit für nahezu alle Elemente des

Tabelle 13 Statistische Daten zur Berechnung der freien Solvatationsenergien $\Delta\Delta G_{\text{sol}}^0$ mit verschiedenen Basissätzen. Angegeben sind Abweichungen von aug-cc-pVTZ-Werten für HF, B3LYP, BP86 und MP2-Rechnungen mit dem C-PCM-Modell an den Molekülen **1R** und **(H+)-1R** mit R = H, Me, F, NH₂ in kcal/mol. Alle Werte auf BP86/def-SVP-Geometrien.

	QMW	AM	MAX
def-SVP	0.8	0.0	1.4
def-TZVP	1.0	0.0	1.6
def-TZVPP	0.2	0.0	0.4
6-311+G(d,p)	1.3	0.3	2.1

Periodensystems die naheliegende Wahl.

Die Diskrepanzen zwischen DFT- und MP2-Energien konnte auf keinen offensichtlichen Grund zurückgeführt werden. Jedoch wurde bereits früher am System R_3B-NR_3 ($R = H, CH_3, CF_3$) berichtet, dass die Fehler von Dichtefunktionalmethoden gegen MP2-Referenzenergien mit steigender Systemgröße zunehmen, ohne dass eindeutig eine Fehlerquelle auszumachen war.^[228] In jüngerer Zeit wurde von Grimme über die falsche Beschreibung der relativen Energien von Alkan-Isomeren durch DFT berichtet, die Hinweise auf einen systematischen Fehler der Methode liefern.^[229]

Trotz der Probleme bei der Berechnung von Energien sind die mit BP86 erhaltenen Elektronendichten geeignet, Analysemethoden unterzogen zu werden. Hier wird zwar eine geringfügige Verschiebung im Vergleich zu den MP2-Werten beobachtet, aber es zeigen sich die gleichen Trends. Die Berechnung von pK_a -Werten kann zuverlässig mit MP2/def2-TZVPP-Energien unter Verwendung von BP86/def2-TZVPP-Solvenskorrekturen erfolgen.

5.2 Zweiwertige C(0)- und C(II)-Verbindungen

5.2.1 Einführung

In diesem Abschnitt werden die Carbodiphosphorane, Carbodicarbene und Tetraaminoallene sowie das Kohlensuboxid und das Phosphoranylidenketen mit dem Ziel untersucht, ihren jeweiligen Charakter als zweiwertige Kohlenstoff(0)-Spezies zu prüfen und mit Hilfe verschiedener Energie- und Ladungsanalysemethoden zu quantifizieren. Des Weiteren werden die N-heterocyclischen Carbene als Vergleichsmoleküle herangezogen. Eine Übersicht zeigt Abbildung 4.

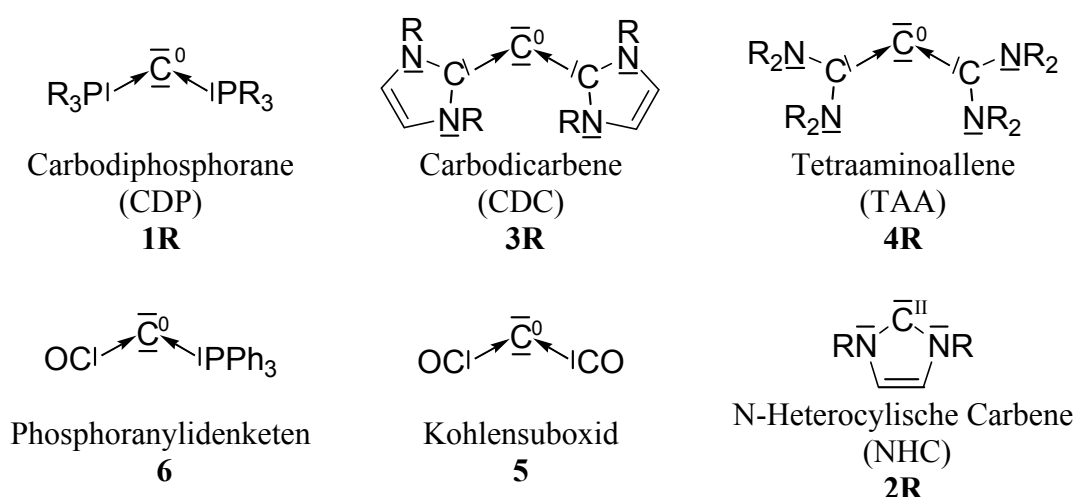


Abbildung 4 Untersuchte zweiwertige C(0)- und C(II)-Verbindungen.

5.2.2 Geometrien

Abbildung 5 zeigt die optimierten Strukturen der Verbindungen, die in diesem Kapitel genauer analysiert werden. Darüber hinaus wurden weitere Substitutionsmuster für einige Molekülklassen berechnet. Eine Zusammenfassung der wichtigsten Bindungsparameter für alle berechneten Carbodiphosphorane findet sich in Tabelle 14 zusammen mit experimentellen Daten für **1Me**, **1Ph** und **1NMe₂**. Die Bindungslängen und -winkel geben bereits einige Hinweise auf die Bindungssituation in den diskutierten Molekülen, daher soll an dieser Stelle intensiver darauf eingegangen werden.

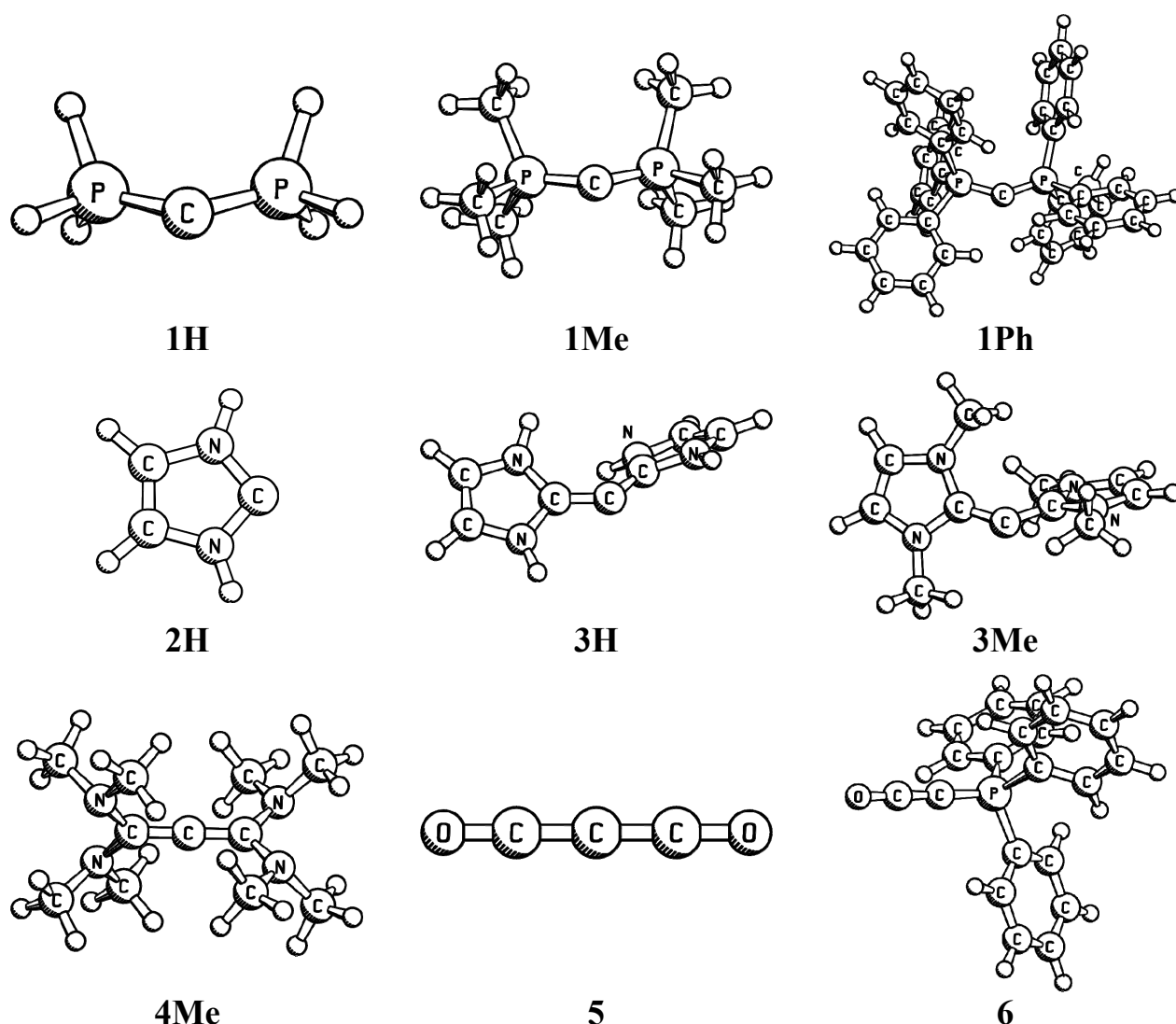


Abbildung 5 Optimierte Strukturen der Moleküle, deren Eigenschaften in diesem Kapitel genauer untersucht werden.

Zunächst sei der Vergleich zu den experimentellen Daten diskutiert. Für **1Ph** zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit der röntgenographisch bestimmten Struktur. Die Abweichung für den Abstand $d(\text{P-C})$ in **1-NMe₂** ist ebenfalls akzeptabel, da die experimentelle Strukturlösung mit einem R-Wert von 5.5% nur mäßige Genauigkeit aufweist. Nach den Arbeiten von Gilheany führt die Erhöhung des R-Wertes von Ylid-Kristallstrukturen von 3 - 4% auf 6 - 7% zu einer P-C-Bindungsverkürzung von etwa 3 pm.^[9] Demzufolge sollten die aufgeführten Strukturen von **1Ph** und **1NMe₂** aufgrund der hohen R-Werte zu kurze P-C-Bindungen aufweisen und die tatsächliche Struktur der berechneten noch näher kommen.

Tabelle 14 Bindungsparameter (BPI) der Carbodiphosphorane $C(PR_3)_2$ (**1R**). Abstände sind in Å, Winkel in Grad gegeben. Experimentelle Werte sind kursiv gesetzt.

	d(P-C)	<(PCP)		d(P-C)	<(PCP)
1F	1.582	175.5	1Ph	1.662	135.0
1Cl	1.628	133.9		<i>1.635(5)^[b]</i>	<i>131.7(3)^[b]</i>
1H	1.665	123.6	1Mes	1.666	158.3
1(H₂Me)¹⁸	1.663	125.7	1Cy	1.641	172.1
1(HMe₂)	1.661	128.9	1NH₂	1.660	117.7
1Me	1.656	134.3	1NMe₂	1.624	175.2
	<i>1.594(3)^[a]</i>	<i>147.6(5)^[a]</i>		<i>1.584(1)^[c]</i>	<i>180.0^[c]</i>
			1THP	1.638	147.5

[a] Elektronenbeugung^[16]

[b] Kristallstrukturanalyse^[15]

[c] Kristallstrukturanalyse^[19]

Eine detaillierte Diskussion ist für **1Me** nötig, da die per Elektronenbeugung bestimmte Struktur nach gängiger Auffassung besser mit den berechneten Daten übereinstimmen sollte als die Festkörperstrukturen. Es wird jedoch das Gegenteil festgestellt - die Abweichung für den P-C-Abstand ist mit etwa 6 pm erheblich größer als für **1Ph** und **1NMe₂**. Berechnungen mit BP86 und einem TZV3P-Basissatz ergaben eine Bindungslänge von $d(P-C) = 1.644$ Å und mit MP2/def-TZVP von $d(P-C) = 1.660$ Å. Diese Werte sind immer noch weit entfernt vom experimentellen Wert (1.594(3) Å), sodass Basissatzeffekte als Ursache für die Diskrepanzen ausgeschlossen werden konnten.

Allerdings finden sich Anhaltspunkte dafür, dass die berechneten Daten exakter sein dürften als die experimentelle Struktur. Zunächst fällt der R_G -Wert für die Verfeinerung des Beugungsmusters von **1Me** auf, der mit 11.3% im Vergleich zu genauen Elektronenbeugungsstrukturen ($R_G \leq 5\%$) recht hoch ausfällt. Zudem zeigen sich bei der Intensitätskurve für die molekulare Streuung recht große Abweichungen zwischen Messkurve und Verfeinerungskurve gerade im Bereich der P-C-Bindungslänge. Prinzipiell sollte die Bestimmung der Struktur **1Me** bei der Untersuchungstemperatur von 350 K mit der Elektronenbeugungsmethode ohnehin problematisch sein. Bei dieser Temperatur sind, wie bereits von den Autoren angemerkt,^[16] untere Schwingungsniveaus angeregt. Insbesondere der flexible PCP-Winkel führt hier zu Problemen.^[230] Weitere Hinweise hinsichtlich der Güte der Elektronenbeugungsstruktur von **1Me**

¹⁸ **1(H₂Me)** = C(PH₂Me)₂; **1(HMe₂)** = C(PHMe₂)₂

liefert die Bestimmung der Struktur des Monoylids $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$, welche in der gleichen Arbeitsgruppe mit vergleichbarer Methodik durchgeführt wurde.^[231] Der P-C-Abstand wurde dort mit 1.640(6) Å bestimmt, während eine BPI-Optimierung 1.690 Å ergibt. Über 20 Jahre später wurde von Rankin und Mitarbeitern gezeigt, dass die Verfeinerung der Streudaten fehlerhaft war.^[232] Eine erneute Verfeinerung der Daten nutzte lokale C_s -Symmetrie für die PMe_3 -Gruppe anstatt der von Ebsworth^[16] genutzten C_{3v} -Symmetrie. Dies führte zu einer Struktur mit $d(\text{P-C}) = 1.656(2)$ pm, die erheblich geringere Fehler aufwies und näher an der berechneten Struktur liegt. Aus diesen Überlegungen kann abgeleitet werden, dass die Lösung der Elektronenbeugungsdaten von **1Me** deutlich zu kurze Bindungslängen ergibt, da die gleiche Beschränkung der Me_3P -Gruppe auf lokale C_{3v} -Symmetrie genutzt wurde. Unter der Annahme einer 2-4 pm längeren P-C-Bindung zeigen theoretische Ergebnisse und Strukturdaten im Rahmen der jeweiligen Genauigkeiten akzeptable Übereinstimmung.

Eine Analyse des Einflusses des Substituenten am Phosphoratom zeigte interessante Trends auf. Die kürzesten P-C-Bindungslängen werden dabei für die halogenosubstituierten CDPs **1F** und **1Cl** gefunden mit 1.582 und 1.628 Å sowie für **1NMe₂** mit 1.624 Å. Für die alkyl-, aryl- und aminosubstituierten CDPs finden sich Werte zwischen 1.638 Å (**1THP**) und 1.666 Å (**1Mes**), die für ylidische P=C-Bindungen recht klein sind.¹⁹ Ein Zusammenhang zwischen der P-C-Bindungslänge und dem PCP-Winkel kann in der Serie **1H**, **1(H₂Me)**, **1(HMe₂)** und **1Me** erkannt werden. Während der Winkel mit steigender Anzahl an Methylgruppen von 123.6° auf 134.3° aufweitet, verkürzt sich die P-C-Bindung graduell von 1.665 Å auf 1.656 Å.

Die PCP-Winkel zeigen eine große Bandbreite von nahezu linearen Einheiten für **1F**, **1Cy** und **1NMe₂** bis hin zu stark gewinkelten Strukturen wie **1H** und **1NH₂**. Das Beugepotential ist für alle Carbodiphosphorane recht flach. Die Energie, die nötig ist, um den PCP-Winkel der Strukturen **1F**, **1H**, **1Me**, **1Ph** und **1NH₂** vom Optimalwert auf 180° und auf 135° zu beugen, ist in Tabelle 15 gegeben. Diese Werte verdeutlichen, dass die Beugung der PCP-Einheit sehr wenig Energie benötigt. Die geringe Frequenz der Beugungsschwingung verdeutlicht diese Feststellung.²⁰

¹⁹ Übliche Werte für ylidische P-C-Bindungen sind 1.648 - 1.745 Å^[20]

²⁰ Für **1Ph** werden etwa 150 cm⁻¹ berechnet.

Tabelle 15 Energien (BP II) einiger untersuchter Moleküle CL_2 mit verschiedenen Beugungswinkeln α in kcal/mol relativ zum energetischen Minimum. Für die Optimierung wurde der LCL-Winkel eingefroren und alle anderen Parameter variiert.

<div><div><div>$\alpha = 180^\circ$</div><div>$\alpha = 135^\circ$^[a]</div><div><div><div><div><div></div><div>C</div><div></div></div><div><div>\angle</div><div>α</div><div>\angle</div></div></div></div></div><div>$\alpha = 180^\circ$</div><div>$\alpha = 135^\circ$^[a]</div></div></div>						
1F	0.0	−0.6		3H	3.9	0.5
1H	2.4	0.2		3Me	3.0	0.1
1Me	0.9	0.0		4Me	0.0	7.1
1Ph	1.3	0.0		5	0.0	2.0
1NH₂	2.8	−0.1		6	0.0	−3.1

[a] Optimaler Wert für **1Ph**.

Tabelle 15 enthält auch die Daten der ebenso flachen Beugepotentiale einiger zweiwertiger C(0)-Verbindungen. Deren wichtigste Bindungsparameter sind in Tabelle 16 dargestellt.

Beim Vergleich mit den experimentellen Daten fällt für **6** die große Abweichung im zentralen CCP-Winkel auf. Optimierung mit einem größeren Basissatz (BP III) führte zu einem Bindungswinkel, der in guter Übereinstimmung mit den Kristallstrukturdaten ist (142.4°). Das flache Beugepotential der hier untersuchten Verbindungen führt dazu, dass diesen Abweichungen keine zu große Bedeutung beigemessen werden sollte. Für das Kohlensuboxid **5** wird in der Literatur gar Quasilinearität diskutiert und das energetische Minimum wird mit DFT- und MP2-Methoden linear berechnet und auf HF- und CCSD(T)-Niveau ist eine gewinkelte Struktur energetisch günstiger.^[75]

Auch die Bindungslängen von **5** und **6** können mit experimentellen Daten verglichen werden: Für **6** wird eine C-CO-Bindungslänge von 1.279 \AA berechnet, während die Kristallstrukturanalyse einen Wert von 1.210 \AA ergibt. Doch der experimentelle Wert zeigt relativ große Fehler. Zudem können hier Packungseffekte vermutet werden, die zu kürzeren interatomaren Abständen für Donor-Akzeptor-Bindungen im Festkörper führen.^[233] Gestützt wird diese Annahme durch die experimentellen Werte der C-CO-Bindung für **5**, die sowohl in der Gasphase ($1.289(2) \text{ \AA}$)^[234] als auch im Festkörper ($1.251(1) \text{ \AA}$)^[69] gemessen wurden. Der Elektronenbeugungswert ist in sehr guter Übereinstimmung mit der berechneten C-CO-Bindungslänge (1.290 \AA) während der Wert aus der Kristallstrukturanalyse deutlich kleiner ist.

Tabelle 16 Bindungsparameter (BPI) der zweiwertigen C(0)-Verbindungen. Abstände sind in Å, Winkel in Grad gegeben.

	d(C-C)	<(CCC)	$\tau^{[a]}$		d(C-C)	<(CCC)	$\tau^{[a]}$
3H	1.369	126.6	56.9	4Me	1.340	179.8	79.1
3Me	1.368	132.3	68.9	4Et	1.342	178.7	90.9
3Ad	1.364	141.2	71.1	5	1.290	180.0	
					1.251(1) ^[b]	180.0/178.3 ^[b]	
3Mes	1.354	148.6	80.6		1.289(2) ^[c]	180.0 ^[c]	
				6	1.279 ^[d]	179.9 ^[e]	
3NMe₂	1.353	137.8	80.4		1.647 ^[d]		
					1.210(10) ^[d,f]	145.5(7) ^[e,f]	
					1.648(7) ^[d,f]		

[a] Winkel zwischen den Ebenen, die durch die CN₂-Einheiten aufgespannt werden.

[b] Kristallstrukturanalyse^[69]

[c] Elektronenbeugung^[234]

[d] Oberer Wert ist d(C-O), unterer Wert d(C-C).

[e] Der zentrale Winkel ist hier <(CCP).

[f] Kristallstrukturanalyse^[235]

Die Bindungswinkel der Carbodicarbene sind offenbar wie bei den Carbodiphosphoranen stark von sterischen Effekten bestimmt: **3H** < **3Me** < **3NMe₂** < **3Ad** < **3Mes**. Auch die Verkippung der NHC-Ringe zueinander (Winkel τ) reflektiert dies. Die NHC→C Donor-Akzeptor-Bindungen sind relativ kurz und mit 1.353 - 1.369 Å im Bereich von C-C-Doppelbindungen. Die Rotation der NHC-Liganden um die C-C-Bindung führt nur zu einer geringen Energieerhöhung. Abbildung 6 zeigt berechneten Strukturen und relative Energien von **3H**, die unter verschiedenen Symmetrievorgaben optimiert wurden. Die Werte für **3Me** sind in Klammern angegeben.

Die NHC-Liganden am Zentralatom in den Strukturen **3H(a)** und **3Me(a)** stehen senkrecht zueinander, während die Strukturen **3H(b)** und **3Me(b)** planar sind. Der Energieunterschied der Spezies **3Ra** zu den Gleichgewichtsgeometrien **3R** beträgt nur 2.3 kcal/mol für R = H und 1.6 kcal/mol für R = Me. Dabei wird die zentrale C-C-Bindung erheblich kürzer und die Moleküle stellen Übergangszustände auf der Potentialhyperfläche dar. Die planare Form **3H(b)** ist nur 3.5 kcal/mol ungünstiger als **3H**, während das methylsubstituierte Analogon **3Me(b)** energetisch 12.5 kcal/mol ungünstiger ist als **3Me**. Die größere Energiedifferenz für die letztgenannte Spezies resultiert aus der sterischen Abstoßung der Methylgruppen. Dies führt zu einem

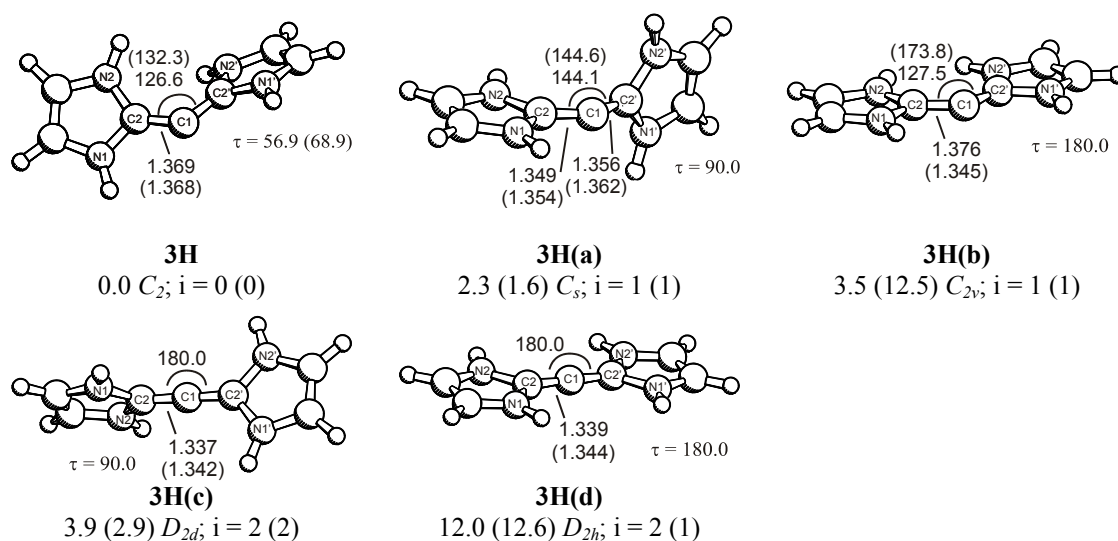


Abbildung 6 Geometrien (BPI) und relative Energien (BPII) der Konformere von **3H**. Energien sind in kcal/mol, Abstände in Å und Winkel in Grad gegeben. Die Zahl der imaginären Moden ist mit i bezeichnet. Werte für **3Me** stehen in Klammern.

erheblich stumpferen zentralen Bindungswinkel in **3Me(b)** von 173.8° im Vergleich zu 132.3° in der Gleichgewichtsstruktur. Gleichzeitig verkürzt sich die C-C-Bindung von 1.368 Å in **3Me** auf 1.345 Å in **3Me(b)**. Das Beugepotential für die Carbodicarbene mit senkrecht zueinander stehenden NHC-Ringen ist wie schon in Tabelle 19 angedeutet, recht flach. Die linearen Formen sind nur 3.9 kcal/mol (**3H(c)**) und 2.9 kcal/mol (**3Me(c)**) ungünstiger als die Gleichgewichtsstrukturen. Die planaren Strukturen, die zudem eine lineare C-C-C-Einheit aufweisen, sind 12.0 kcal/mol (**3H(d)**) und 12.6 kcal/mol (**3Me(d)**) weniger stabil als die energetischen Minima. Die Berechnung der intrinsischen Reaktionskoordinate zeigt, dass **3H(a)** - **3H(d)** zum Energieminimum **3H** relaxieren.

Das Grundgerüst der Carbodicarbene $N_2C-C-CN_2$ entspricht der zentralen Einheit der Tetraaminoallene $(R_2N)_2C=C=C(NR_2)_2$, für die gleichfalls eine Struktur ($R = Me$) in Abbildung 5 dargestellt ist. Wichtige Bindungsparameter für **4Me** und **4Et** zeigt Tabelle 16. Leider existiert noch keine experimentell ermittelte Struktur für diese Molekülklasse. Im Gegensatz zu den CDCs weisen die TAAs eine nahezu lineare Anordnung am Zentralatom auf mit einem Bindungswinkel von 179.8° (**4Me**) und 178.7° (**4Et**). Für **4Me** wird mit 7.1 kcal/mol eine etwas höhere Energie für die Beugung dieses Winkels auf 135.0° berechnet als bei den anderen Molekülen in der Untersuchung. Dies kann

jedoch auf sterische Effekte zurückgeführt werden, da sich die ausladenden Methylgruppen der NMe₂-Einheiten bei diesem spitzen Winkel recht nahe kommen. Dass das vorliegende Substitutionsmuster der Alleneinheit die Energie zur Beugung drastisch herabsetzt, zeigen Berechnungen am Stammsystem H₂C=C=CH₂. Der Unterschied zwischen dem linearen Minimum (*D*_{2d}) und einer Struktur mit eingefrorenem CCC-Winkel (135.0°) liegt auf BPII-Niveau bei 18.0 kcal/mol.

Die Bindungsparameter der N-heterocyclischen Carbene in der Untersuchung zeigt Tabelle 17. Die Übereinstimmung der berechneten mit den vorliegenden experimentellen Strukturen für **2Me_{perMe}**, **2Mes** und **2Ad** ist sehr gut. Die Bindungswinkel NCN zeigen aufgrund der Ringstruktur nur eine geringe Bandbreite von 97.8° (**2F**) bis 102.9° (**2Ad**). Bei der zentralen Bindungslänge d(C-N) weisen die NHCs auch nur eine geringe Variation auf. Die halogenosubstituierten Moleküle **2F** und **2Cl** zeigen etwas geringere C-N-Abstände, doch für alle anderen Substitutionsmuster ergibt sich ein Spektrum von nur 1.369 Å (**2NMe₂**) bis 1.380 Å (**2Mes**).

5.2.3 Energien

Eine zentrale Frage der Arbeit betrifft die Stärke der Kohlenstoff-Ligand-Bindung in den untersuchten Molekülen. Daher wurden Dissoziationsenergien der Reaktion (76) berechnet, in der L₁ = L₂ mit Ausnahme von **6** (L₁ = PPh₃, L₂ = CO). Für **2H** gilt L₁L₂ = (HN=CH-CH=NH).

Tabelle 17 Bindungsparameter (BPI) der N-heterocyclischen Carbene (**2R**). Abstände sind in Å, Winkel in Grad gegeben. Experimentelle Werte sind kursiv gesetzt.

	d(C-N)	<(NCN)		d(C-N)	<(NCN)
2F	1.342	97.8	2Mes	1.380	101.6
2Cl	1.358	99.3		<i>1.371(2)^[b]</i>	
2H	1.375	100.1		<i>1.375(2)^[b]</i>	<i>101.4(2)^[b]</i>
2Me	1.377	101.8	2Ad	1.373	102.9
2Me_{perMe} ^[a]	1.375	101.7		<i>1.371(2)^[b]</i>	
	<i>1.363(1)^[b]</i>	<i>101.5(1)^[b]</i>		<i>1.373(2)^[c]</i>	<i>102.2(2)^[c]</i>
2Ph	1.379	102.2	2NH₂	1.370	100.7
			2NMe₂	1.369	100.8

[a] Methylsubstitution der olefinischen C-Atome im Ring.

[b] Kristallstrukturanalyse^[236]

[c] Kristallstrukturanalyse^[96]

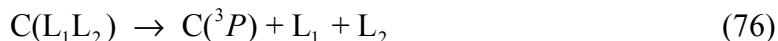


Tabelle 18 zeigt die berechneten Dissoziationsenergien für Vertreter jeder Molekülklasse. Aufgrund der zentralen Stellung der Daten für die Interpretation seien an dieser Stelle neben den BPII-Energien zusätzliche Berechnungen mit Korrelationsmethoden aufgeführt.

Die berechneten Dissoziationsenergien für Reaktion (76) sind recht hoch. Ein Methodenvergleich zeigt, dass die BPII- und MPII-Werte für die meisten Moleküle etwas zu hoch sind. Als Referenzwerte werden demgegenüber die CCSD(T)/def2-TZVPP und SCS-MP2/def2-TZVPP-Berechnungen betrachtet. Frühere Arbeiten konnten zeigen, dass die SCS-MP2-Methoden bessere Übereinstimmung mit experimentellen Daten ergibt, als unkorrigierte MP2-Energien.^[238] Tabelle 18 zeigt, dass die SCS-MP2/def2-TZVPP-Daten für **1H**, **1Me**, **2H**, **3H** und **5** etwa 6 kcal/mol größer sind als die CCSD(T)-Energien, während die MPII-Werte deutlich größere Abweichungen aufweisen.

Der einzige experimentelle Wert, der zum Vergleich herangezogen werden kann, ist der ΔH^{298} -Wert für Kohlensuboxid, der aus den Standardbildungsenthalpien von C_3O_2 , CO und $\text{C}({}^3\text{P})$ berechnet wurde.^[237] Der um thermodynamische Korrekturen ergänzte CCSD(T)-Wert ist mit 131.1 kcal/mol kleiner als der experimentell ermittelte Wert von

Tabelle 18 Dissoziationsenergien (D_e), ZPE-korrigierte Energien (D_0) und Energien inklusive thermodynamischer Korrekturen (ΔH^{298}) für die Dissoziation $\text{C}(\text{L}_1\text{L}_2) \rightarrow \text{C}({}^3\text{P}) + \text{L}_1 + \text{L}_2$ in kcal/mol. Es werden BPI-Geometrien verwendet.

CL ₂	L ₁	L ₂	BPII			MPII			SCS-MP2 ^[a]	CCSD(T) ^[a]
			D _e	D ₀	ΔH^{298}	D _e	D ₀	ΔH^{298}	D _e	D _e
1H	PH ₃	PH ₃	107.8	101.1	(103.4)	108.7	101.9	(104.2)	100.6	93.3
1Me	PMe ₃	PMe ₃	135.8	131.4	(132.3)	145.3	140.9	(141.8)	134.6	129.0
1Ph	PPh ₃	PPh ₃	129.9	125.7	(126.4)	151.3	147.1	(147.8)	137.7	-
2H	DAD		171.8	166.2	(168.1)	170.4	164.8	(166.7)	161.5	158.6
3H	2H	2H	178.4	174.5	(175.2)	174.7	170.8	(171.5)	165.8	160.4
3Me	2Me	2Me	178.9	174.6	(175.2)	181.5	177.2	(177.7)	170.3	-
4Me	C(NMe ₂) ₂	C(NMe ₂) ₂	202.8	196.9	(198.1)	219.2	213.3	(214.5)	208.0	-
5	CO	CO	175.7	168.5	(170.8)	154.8	147.5	(149.8)	142.3	136.0 ^[b]
6	PPh ₃	CO	161.7	155.9	(157.4)	156.6	150.8	(152.3)	145.4	-

[a] Unter Verwendung des def2-TZVPP-Basissatzes.

[b] Exp. ΔH^{298} -Wert: 140.8 kcal/mol.^[237]

140.9 kcal/mol. Eine Extrapolation zum Basissatzlimit ergab für die CCSD(T)-Methode einen ΔH^{298} -Wert von 136.5 kcal/mol in akzeptabler Übereinstimmung mit dem Experiment.

Die Dissoziationsenergien der untersuchten Moleküle in Tabelle 18 zeigen auf allen verwendeten Rechenniveaus, dass die Carbodicarbene erheblich stärkere Bindungen aufweisen als die CDPs. Auf Grundlage der SCS-MP2-Werte²¹ zeigt sich, dass die Substitution einer Triphenylphosphangruppe in **1Ph** ($D_e = 137.7$ kcal/mol) durch CO eine höhere Bindungsenergie für **6** ($D_e = 145.4$ kcal/mol) ergibt. Die Ersetzung eines zweiten PPh₃-Liganden durch CO, die zu **5** führt, schwächt die Bindung dann wieder etwas ($D_e = 142.3$ kcal/mol). Die höchsten Bindungsenergien werden mit allen Methoden für das Tetraaminoallen **4Me** berechnet.

Die Leitthese dieser Arbeit besagt, dass die Carbodiphosphorane und die analogen Verbindungen als Donor-Akzeptor-Verbindungen $L \rightarrow C \leftarrow L$ zu interpretieren sind. Diese Moleküle sollen für eine Bindungsdiskussion daher in einen Donorliganden L und ein Akzeptor-C-Atom in einem angeregten Singulett-Zustand zerlegt werden. Der korrekte elektronische Zustand des Kohlenstoffatoms für diese Zerlegung ist 1D , der energetisch 29.1 kcal/mol ungünstiger ist als der 3P -Grundzustand.^[239] Somit konnte die Stärke der Donor-Akzeptor-Wechselwirkung in den gegebenen Molekülen CL₂ durch Addition dieses Terms zu den D_e -Werten aus Tabelle 18 berechnet werden. Tabelle 19 zeigt nun die mittlere Stärke einer $L \rightarrow C(^1D)$ Bindung für die zweiwertigen C(0)-Verbindungen, die wiederum der Hälfte dieses Wertes entspricht. Zur besseren Einordnung der Werte sind die berechneten Dissoziationsenergien für $L \rightarrow BH_3$ Addukte ebenfalls aufgeführt.

Die Berechnung der $L \rightarrow C(^1D)$ -Bindungsstärke in **1H**, **1Me**, **1Ph**, **3H**, **3Me**, **4Me** und **5** zeigt, dass die Bindungen recht stark sind. Die Bindungsenergien sind etwa doppelt so hoch wie in den entsprechenden $L \rightarrow BH_3$ Molekülen. Die NHC-Liganden sind klar stärkere Donoren als die Phosphane PR₃, sowohl gegenüber C(1D) als auch gegen BH₃ als Lewis-Säure.

²¹ BP86 zeigt anscheinend Probleme in der Berechnung der D_e -Werte von **5** und **6**, die als einzige erheblich von SCS-MP2 und CCSD(T) abweichende Dissoziationsenergien aufweisen.

Tabelle 19 Berechnete Stärke der Donor-Akzeptor-Bindungen $L \rightarrow C(^1D)$ in CL_2 und $L \rightarrow BH_3$ in kcal/mol. Die ersten Werte wurden als Hälfte der D_e -Werte aus Tabelle 18 berechnet und um die experimentell ermittelte Anregungsenergie $C(^3P) \rightarrow C(^1D)$ (29.1 kcal/mol)^[239] korrigiert.²² Geometrieniveau ist BPI.

	L	$L \rightarrow C(^1D)$				$L \rightarrow BH_3$			
		BPII	MPPII	SCS-MP2 ^[a]	CCSD(T)	BPII	MPPII	SCS-MP2 ^[a]	CCSD(T)
1H	PH ₃	68.5	68.9	64.9	61.2	28.0	26.5	22.7	24.0
1Me	PMe ₃	82.4	87.2	81.9	79.1	41.5	42.0	37.5	39.5
1Ph	PPh ₃	79.5	90.2	83.4	-	36.7	38.7	34.3	-
3H	2H	103.8	101.9	97.4	94.7	58.6	57.3	53.2	54.9
3Me	2Me	104.0	105.3	99.7	-	59.1	59.4	54.7	-
4Me	C(NMe ₂) ₂	115.9	124.1	118.5	-	57.5	59.5	54.4	-
5	CO	102.4	91.9	85.7	82.5	37.8	26.6	21.6	23.8

[a] Unter Verwendung des def2-TZVPP-Basissatzes.

Dass die Diaminocarbene stärkere Lewis-Basen sind als NHCs, wurde bereits früher festgestellt,^[218,240] was die große Dissoziationsenergie für **4Me** erklärt. Der hohe D_e -Wert für die $OC \rightarrow C(^1D)$ -Bindung bedarf der Diskussion, da dies auf den ersten Blick gegen eine Interpretation des Kohlensuboxids im Sinne eines Donor-Akzeptor-Komplexes spricht. Die MP2- und CCSD(T)-Werte zeigen, dass CO und PH₃ gegenüber BH₃ als etwa gleich starke Lewis-Basen wirken. Es stellt sich das Problem der Einschätzung der Stärke einer Lewis-Säure oder Lewis-Base, da es im Gegensatz zu den Brønsted-Säuren hier keine absolute Skala gibt.²³ Im Gegenteil kann der jeweilige Bindungspartner die Einordnung verschiedener Lewis-Säuren/-Basen signifikant ändern, wie es an den Verbindungen H₃B-L und H₂B⁺-L (L = CO, EC₅H₅; E = N - Bi) kürzlich ausführlich diskutiert wurde.^[241] Für Carbonylkomplexe ist bekannt, dass die π -Rückdonierung eine entscheidende Rolle für die Bindungsenergie des CO-Liganden spielt. $C(^1D)$ ist ein starker π -Donor und ein sehr guter σ -Akzeptor, was die starke $OC \rightarrow C(^1D)$ -Wechselwirkung erklären kann.

²² Aufgrund des Multireferenzcharakters insbesondere des $C(^1D)$ -Zustandes ist die experimentell ermittelte Anregungsenergie zuverlässiger als die berechnete.

²³ Die pK_a-Skala ist nur im jeweiligen Lösungsmittel gültig.

5.2.4 Isomerisierungsreaktionen der Carbodiphosphorane

Das zweifach koordinierte Kohlenstoffatom der Carbodiphosphorane führte früh in den experimentellen Arbeiten zur Frage der Stabilität gegenüber Isomerisierungsreaktionen. In einem Übersichtsartikel von Schmidbaur wurden 1979 die Trends zur Wanderung eines Restes der Phosphangruppen hin zum Zentralatom zusammengefasst, die auch heute noch Gültigkeit besitzen.^[6] Demnach gehen nur solche CDPs Isomerisierungsreaktionen ein, die eine mesomeriefähige Seitengruppe wie etwa Benzyl^[242] enthalten. Die Berechnung der Energieunterschiede zwischen den Isomeren von **1H**, **1Me** und **1Ph** findet sich in Tabelle 20.

Tabelle 20 Freie Energien (BP11) für Isomere der Carbodiphosphorane **1H**, **1Me** und **1Ph** relativ zu den CDP-Strukturen in kcal/mol.

	$\text{R}_3\text{P}-\text{C}-\text{PR}_3$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}_3\text{P}-\text{C}-\text{PR}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R}_2\text{P}-\text{C}-\text{PR}_2 \end{array}$
1H	0.0	– 31.2	– 66.6
1Me	0.0	– 12.1	– 21.7
1Ph	0.0	– 16.6	– 14.7

Etwas unerwartet liefern die Rechnungen einen Energiegewinn sowohl beim Transfer eines Restes zum Zentralatom als auch bei der Übertragung zweier Reste, obwohl die resultierenden Isomere experimentell nicht beobachtet werden. Allerdings wird für die gleichfalls unbekannte tautomere Form von **1Me** eine positive Freie Reaktionsenergie errechnet (Abbildung 7).

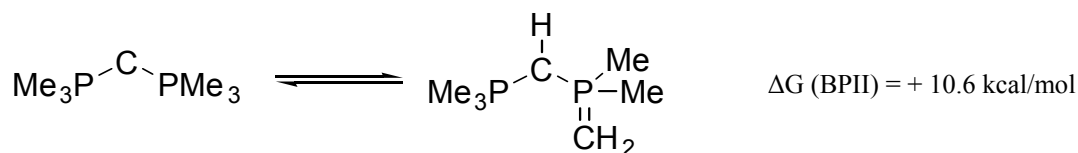


Abbildung 7 Tautomerie in **1Me**.

Ein Erklärungsansatz für die unterschiedlichen Ergebnisse aus Theorie und Experiment könnte die hohe Barriere sein, die für die Wanderung eines Restes in den Carbodiphosphoranen existiert. Für die Umwandlung von **1H** in die tautomere Form $\text{H}-\text{C}(\text{PH}_3)(\text{PH}_2)$ wurde eine Barriere von $\Delta G^\ddagger = + 39.2 \text{ kcal/mol}$ berechnet.

5.2.5 Bindungsanalyse

Zur Aufklärung der Bindungssituation seien zunächst die beiden energetisch höchstliegenden besetzten Orbitale der untersuchten Moleküle in Abbildung 8 gezeigt. Ergebnisse der NBO-Analyse zeigt Tabelle 21.

Tabelle 21 NBO-Ergebnisse (BPII) der untersuchten Verbindungen. Atomare Partialladungen q und Orbitalbesetzungen (Occ.) sind in e angegeben.

	$q(C^{[a]})$	$q(E^{[b]})$	$LP(C^{[a]})_\sigma$		$LP(C^{[a]})_\pi$	Restdichte ^{[c],[d]}
			Occ ^[d]	%s ^[d,e]	Occ ^[d]	
1H	– 1.32	+ 0.78	1.62	42.6%	1.51	2.5%
1Me	– 1.47	+ 1.53	1.60	25.7%	1.53	1.4%
1Ph	– 1.43	+ 1.52	1.59	26.4%	1.52	3.1%
2H	+ 0.04	– 0.53	1.91	51.7%	(0.67)	2.5% (5.1%)
3H	– 0.51	+ 0.28	(1.51)	(6.4%)	(1.11)	2.8% (4.2%)
3Me	– 0.50	+ 0.29	(1.45)	(5.7%)	(1.16)	2.3% (3.3%)
4Me	– 0.21	+ 0.25	(1.14)	(0.0%)	(1.10)	1.4% (2.9%)
5	– 0.55	+ 0.65	(1.25)	(0.0%)	(1.25)	4.8% (4.8%)
6	– 0.96	+ 1.54/+ 0.58	(1.37)	(0.0%)	(1.37)	3.2% (3.3%)

[a] Zentrales Kohlenstoffatom.

[b] Atom E, das an das zentrale Kohlenstoffatom gebunden ist. Für **1R**: E = P, für **2H**: E = N, für **3 - 5**: E = C, für **6**: E = C,P.

[c] Elektronendichte in antibindenden NBOs.

[d] Für die Werte in Klammern wurde die NBO-Analyse unter Forcierung zweier einsamer Elektronenpaare am zentralen C-Atom durchgeführt (CHOOSE-Schlüsselwort).

[e] Prozentualer Anteil von s-Atomorbitalen am NBO.

Die Formen des HOMO und HOMO-1 der CDPs **1H**, **1Me** und **1Ph** weisen auf einen Charakter dieser Orbitale als einsame Elektronenpaare am Zentralatom hin. Hierbei liegt das σ -Elektronenpaar²⁴ energetisch geringfügig niedriger als das π -Elektronenpaar, welches das HOMO der CDPs stellt. Die Beiträge der PR_3 -Gruppen zu HOMO und HOMO-1 bestehen in erster Linie aus den $\sigma^*(P-R)$ -Bindungen, die zur Stabilisierung beitragen. Der Charakter als einsames Elektronenpaar lässt sich für die beiden Orbitale quantitativ durch die NBO-Analyse belegen (Tabelle 21), die eine Lewisstruktur mit

²⁴ Dieser Ausdruck soll im Folgenden für ein KS-Orbital verwendet werden, das einen Charakter als einsames Elektronenpaar am Zentralatom aufweist und rotationssymmetrisch zur Hauptdrehachse ist. Entsprechend wird ein KS-Orbital, dass antisymmetrisch zur LCL-Ebene ist als π -Elektronenpaar bezeichnet. Dies im Bewußtsein, dass die Bezeichner σ - und π -symmetrische Orbitale streng genommen nur in linearen Molekülen Gültigkeit besitzen und die KS-Orbitale auch Koeffizienten an Nachbaratomen aufweisen.

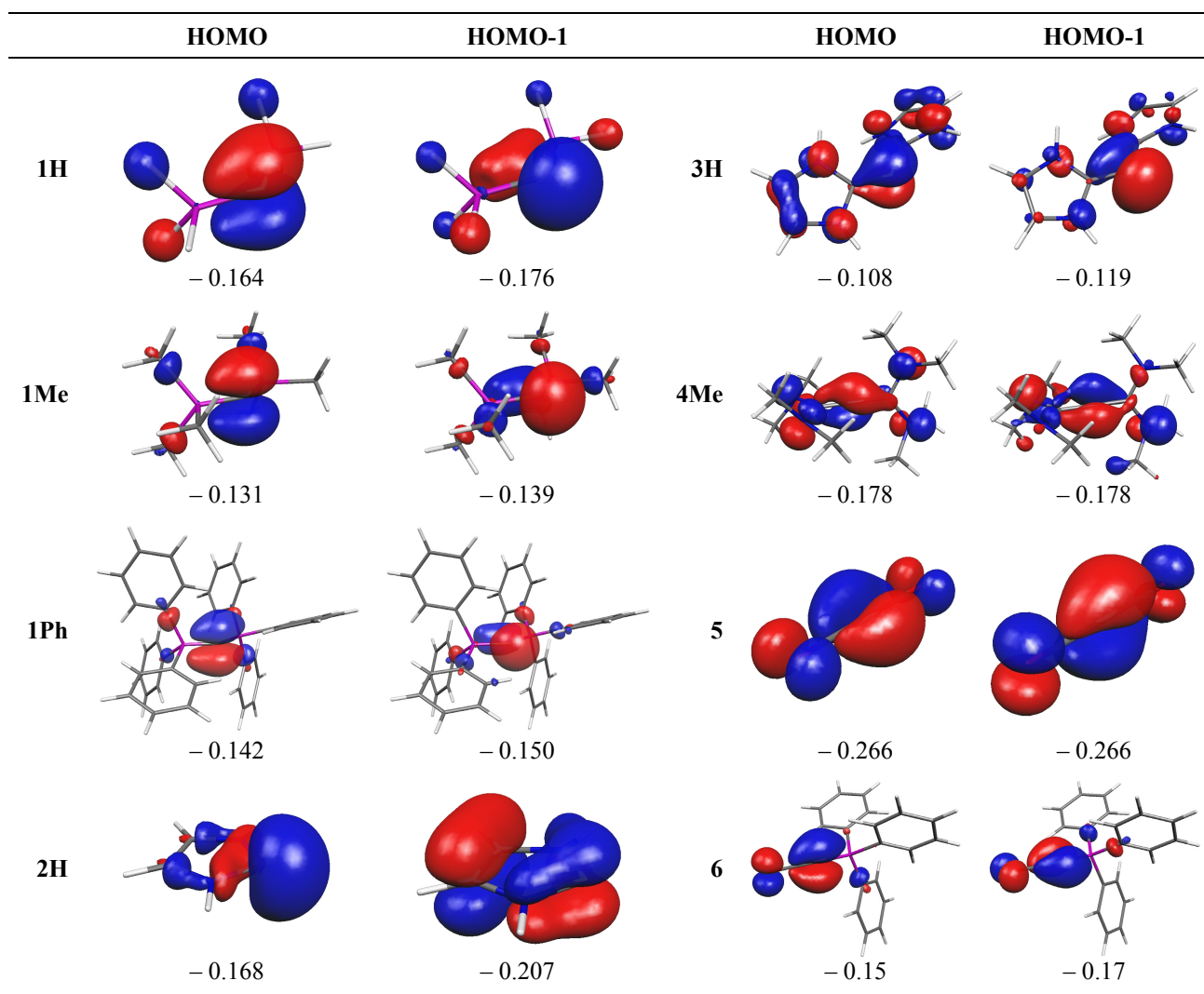


Abbildung 8 Kohn-Sham-Orbitale (BPI) und Energieeigenwerte (in eV) für die beiden höchstliegenden besetzten Orbitale der Moleküle in der Untersuchung.

zwei einsamen Elektronenpaaren am Kohlenstoffatom ausgibt mit Besetzungszahlen von etwa 1.5 - 1.6.

Diese Sichtweise auf die elektronische Struktur der Carbodiphosphorane ist auch in Übereinstimmung mit der berechneten Ladungsverteilung, die für das zweiwertige C-Atom der CDPs eine negative Partialladung von -1.32 e bis -1.47 e ergibt. Substitution der PPh_3 -Gruppe in **1Ph** durch CO reduziert die Partialladung am Zentralatom deutlich auf -0.96 e in **6** und weiter auf einen Wert von -0.55 e für **5**. Mit den Standardparametern errechnet die NBO-Methode keine einsamen Elektronenpaare für die Zentralatome dieser Verbindungen. Für das Kohlensuboxid wird die in Abbildung

9a gezeigte Lewisstruktur berechnet. Abbildung 8 zeigt, dass die Beiträge der CO-Liganden zu HOMO und HOMO-1 in **5** und **6** deutlich größer sind als die der Phosphanliganden in **1R**. Dennoch wird der größte Koeffizient wiederum für das zentrale Kohlenstoffatom berechnet. Auch zeigen die Grenzorbitale für **5** und **6** einen Beitrag aus den π^* -Orbitalen der CO-Liganden (**5** und **6**) und den $\sigma^*(\text{P-R})$ -Bindungen (nur **6**), was an die Bindungssituation in **1R** erinnert. NBO-Berechnungen, in denen eine Lewisstruktur mit zwei einsamen Elektronenpaaren am Zentralatom für **5** und **6** erzwungen wurde, weisen nur eine geringfügig höhere Restdichte auf als die Standardrechnung.

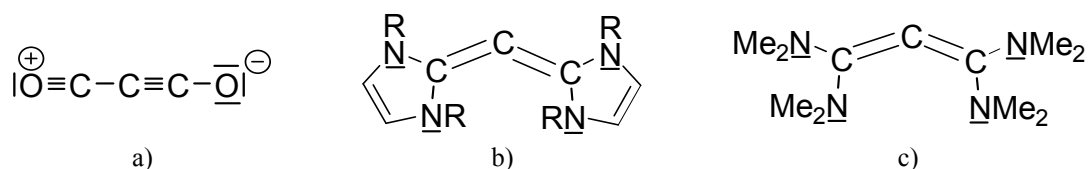


Abbildung 9 Lewisstrukturen, die mit den Standardparametern der NBO-Analyse berechnet wurden (BP11).

Auch für die Carbodicarbene **3H** und **3Me** werden keine einsamen Elektronenpaare mit der NBO-Analyse berechnet (Tabelle 21), stattdessen wird die in Abbildung 9b gezeigte Allenstruktur ausgegeben. Abbildung 8 wiederum zeigt, dass analog zur Bindungssituation in den CDPs die NHC-Liganden mit π^* - und σ^* -Orbitalen der NCN-Bindung an Grenzorbitalen beteiligt sind. Die mit der NBO-Methode berechneten Partialladungen am Zentralatom sind mit -0.51 e für **3H** und -0.50 für **3Me** gut mit dem Ergebnis für **5** vergleichbar. Damit weist die NBO-Analyse darauf hin, dass die Orbitale am Zentralatom in den Carbodicarbenen einen geringeren Charakter als einsame Elektronenpaare aufweisen als in den Carbodiphosphoranen. Die Orbitalenergien des HOMO und HOMO-1 von **3H** sind aber deutlich höher als für **1R**, **5** und **6** womit sie energetisch besser zugänglich sein sollten. Auch für die Carbodicarbene gibt die NBO-Analyse unter Erzwingung zweier einsamer Elektronenpaare am Zentralatom nur eine geringfügig höhere Restdichte (Tabelle 21).

Für das Tetraaminoallen **4Me** wird ebenfalls eine Lewisstruktur ohne einsame Elektronenpaare am Zentralatom ähnlich der für **3Me** mit der NBO-Analyse berechnet (Abbildung 9c). Die atomare Partialladung an diesem Atom ist mit -0.21 e die geringste

für die untersuchten Verbindungen. Dennoch ist auch für diese Verbindung in Abbildung 8 zu sehen, dass der größte Koeffizient für das HOMO und HOMO-1 am zweifach koordinierten C-Atom zu finden ist. Auch die NBO-Berechnung unter Forcierung zweier einsamer Elektronenpaare an diesem Atom gibt nur eine geringfügig höhere Restdichte gegenüber der Standardrechnung. Dies deutet auch für diese „Allene“ auf eine mögliche Interpretation als zweiwertige Kohlenstoff(0)-Verbindungen hin.

Den Formen der Grenzorbitale des NHCs **2H** können Hinweise zur Bindung entnommen werden. Das HOMO ist eindeutig ein σ -Elektronenpaar am Carben-Kohlenstoffatom, es gibt also Bereiche negativer Ladung am Zentralatom in der Ringebene. Dennoch trägt dieses Atom eine insgesamt leicht positive Partialladung (Tab. 21). Dies ist vergleichbar mit dem Lehrbuchbeispiel CO, in dem das Kohlenstoffatom positive Partialladung aufweist aber dennoch aufgrund des σ -Elektronenpaars als Nukleophil wirkt. Die NBO-Analyse ergibt eine Lewisstruktur mit einem sp -hybridisierten σ -Elektronenpaar am zweiwertigen C-Atom, das mit 1.91 e besetzt ist. Das HOMO-1 von **2H** ist ein delokalisiertes π -Orbital mit einem großen Koeffizienten für die C-C- π -Bindung im Ring. Berechnungen unter Erzwingung zweier freier Elektronenpaare am Zentralatom ergeben eine deutliche Erhöhung der Restdichte und ein nur schwach besetztes π -Elektronenpaar mit 0.67 e.

Mit Hilfe der EDA-Methode wurden die hier untersuchten Moleküle in Fragmente zerlegt, die der Interpretation als zweiwertige C(0)-Verbindungen nahe kommen. Wie in Tabelle 19 für die D_e -Werte wird das zentrale C-Atom in einem angeregten 1D -Zustand als Fragment gewählt, in dem das $2s$ -Orbital und das senkrecht auf die LCL-Ebene stehende $2p_{\pi\perp}$ -Orbital besetzt sind (Abbildung 10). Zusammen mit der geschlossenschaligen Berechnung der Liganden L_2 ergibt sich eine Donor-Akzeptor-Sicht auf die Bindung in den CL_2 -Verbindungen, deren EDA-Ergebnisse in Tabelle 21 gezeigt sind. Zum Vergleich wurde auch das NHC **2H** dieser Fragmentierung folgend berechnet.

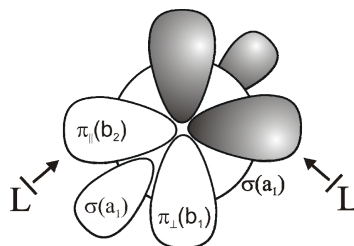


Abbildung 10 Symmetriebezeichner für die EDA-Analysen in C_{2v} -Symmetrie.

Tabelle 22 EDA (BPIII) der zweiwertigen C(0)-Verbindungen und des NHCs in der Zerlegung $CL_2 \rightarrow C(^1D) + L_2$. Alle Verbindungen wurden unter Symmetriezwang optimiert (C_s für **6**, C_{2v} für alle anderen). Das Kohlenstoff-Fragment wurde in einem angeregten Singulett-Zustand berechnet ($C(s^2 p_\sigma^0 p_{\pi\perp}^2 p_{\pi\parallel}^0)$). Energiewerte sind in kcal/mol gegeben.

	1H	1Me	1Ph	2H	3H	3Me	5	6
ΔE_{int}	– 168.4	– 197.4	– 191.7	– 280.7	– 260.9	– 251.4	– 234.5	– 224.9
ΔE_{Pauli}	633.8	707.5	733.0	691.7	859.9	1007.3	1107.7	907.9
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	– 234.4 (29.2%)	– 274.1 (30.3%)	– 280.2 (30.3%)	– 292.7 (30.1%)	– 332.1 (29.6%)	– 354.6 (28.2%)	– 315.8 (23.5%)	– 302.6 (26.7%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	– 567.8 (70.8%)	– 630.8 (69.7%)	– 644.5 (69.7%)	– 679.7 (69.9%)	– 788.7 (70.4%)	– 904.0 (71.8%)	– 1026.4 (76.5%)	– 830.2 (73.3%)
$\Delta E_{\sigma}(a_1)^{[b]}$	– 317.9 (56.0%)	– 379.6 (60.2%)	– 387.9 (60.2%)	– 339.0 (49.9%)	– 471.8 (59.8%)	– 574.5 (63.5%)	– 685.5 (66.8%)	– 741.4 (89.3%) ^[c]
$\Delta E_{\delta}(a_2)^{[b]}$	– 1.1 (0.2%)	– 1.1 (0.2%)	– 1.2 (0.2%)	– 9.6 (1.4%)	– 6.9 (0.9%)	– 7.7 (0.9%)	– 5.9 (0.6%)	[c]
$\Delta E_{\pi\perp}(b_1)^{[b]}$	– 60.8 (10.7%)	– 56.2 (8.9%)	– 57.4 (8.9%)	– 175.1 (25.8%)	– 111.2 (14.1%)	– 109.1 (12.1%)	– 102.7 (10.0%)	– 88.9 (10.7%) ^[c]
$\Delta E_{\pi\parallel}(b_2)^{[b]}$	– 188.0 (33.1%)	– 193.9 (30.7%)	– 198.0 (30.7%)	– 155.9 (22.9%)	– 198.8 (25.2%)	– 212.7 (23.5%)	– 232.3 (22.6%)	
$\Delta\Delta E(a_1)^{[d]}$	61.6	62.6	66.1	28.7	48.9	65.5	125.6	
$\Delta\Delta E(b_1)^{[d]}$	54.2	47.6	49.2	162.6	97.8	95.0	97.2	
$\Delta\Delta E(b_2)^{[e]}$	123.6	127.1	126.1	100.9	122.7	129.0	134.6	
ΔE_{prep}	49.5	49.1	51.5	96.6	72.1	69.5	45.9	49.9
$\Delta E_{\text{prep}}(C)^{[f]}$	29.1	29.1	29.1	29.1	29.1	29.1	29.1	29.1
$\Delta E_{\text{prep}}(L_2)$	20.4	20.0	22.4	67.5	43.0	40.4	16.8	20.8
$\Delta E (= -D_e)$	– 119.0	– 148.4	– 140.2	– 184.1	– 188.7	– 181.9	– 188.6	– 175.0

[a] In Klammern ist der prozentuale Beitrag zur Summe $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$ angegeben.

[b] In Klammern ist der prozentuale Beitrag zu ΔE_{orb} angegeben.

[c] Diese Struktur ist nur C_s -symmetrisch., daher gilt $\Delta E_{\text{orb}} = \Delta E_{\sigma}(a') + \Delta E_{\pi}(a'')$.

[d] Betrag, um den die Wechselwirkungsenergie in a_1/b_1 geringer ist, wenn die entsprechenden virtuellen Orbitale des L_2 -Fragmentes gelöscht werden.

[e] Betrag, um den die Wechselwirkungsenergie in b_2 geringer ist, wenn die virtuellen b_2 -Orbitale des Kohlenstoff-Fragmentes gelöscht werden.

[f] Für ΔE_{prep} des C-Atoms wurde die experimentelle Anregungsenergie $C(^3P) \rightarrow C(^1D)$ von 29.1 kcal/mol verwendet.^[239]

Die Dissoziationsenergien folgen den gleichen Trends wie in Tabelle 19. In allen Molekülen machen die quasiklassischen elektrostatischen Wechselwirkungen ΔE_{elstat} nur zwischen 23.5% (**5**) und 30.3% (**1Me**, **1Ph**) der attraktiven Kräfte zwischen den Fragmenten aus. Aufschlussreicher ist die Betrachtung der Beiträge zu ΔE_{orb} , die beispielhaft für **1H** in Abbildung 11 schematisch dargestellt sind. Der größte Beitrag

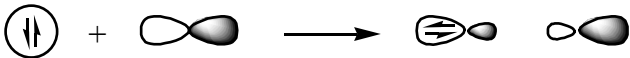
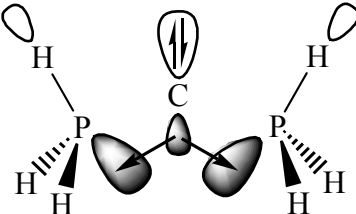
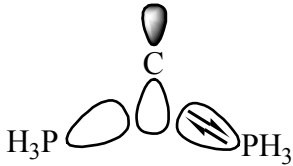
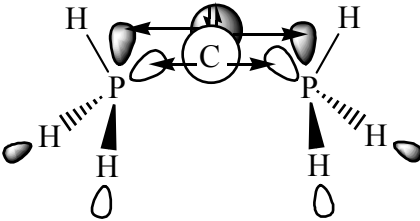
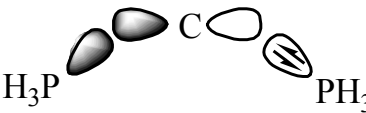
Symm.	Eintrag	Schema	Interpretation
a ₁	1)		Polarisierung am C
	2)		neg. Hyperkonjugation C → σ*(P-H) π-Rückdonierung
	3)		P → C σ- Donierung
b ₁	4)		neg. Hyperkonjugation C → σ*(P-H) π-Rückdonierung
b ₂	5)		P → C σ- Donierung

Abbildung 11 Schematische Darstellung der Orbitalwechselwirkungen in **1H** zwischen dem C(¹D)- und dem (PH₃)₂-Fragment..

erwächst in allen Molekülen aus Wechselwirkungen der Orbitale mit a₁-Symmetrie, die etwa zwei Drittel der Orbitalwechselwirkung ausmachen.²⁵

Abbildung 11 zeigt, dass dieser Term der Stabilisierung der negativen Ladung am zweiwertigen C-Atom entspricht, die mit den σ*(L-R)-Orbitalen wechselwirken. Allerdings gibt es einen weiteren Orbitalbeitrag mit a₁-Symmetrie, der vor allen Dingen durch Mischen des unbesetzten 2p_σ-Orbitals am Kohlenstoff-Fragment mit dem besetzten 2s-Orbital am selben Fragment zustande kommt. Zudem wird Elektronendichte aus den σ(L-R)-Bindungen und der (+/+)-Kombination der einsamen Elektronenpaare an den Ligandenatomen L in dieses leere Orbital abgegeben. Um aus all diesen Beiträgen den Anteil zu extrahieren, der aus der Wechselwirkung des freien Elektronen-

²⁵ In C_s-Symmetrie (für **6**) entspricht der Term ΔE_σ(a') der Summe aus ΔE(a₁) + ΔE(b₂). ΔE_π(a'') ist analog die Summe aus ΔE(a₂) + ΔE(b₁).

paares am C-Atom mit unbesetzten Orbitalen an den Liganden-Fragmenten erwächst, wurde eine Orbitallöschungsprozedur durchgeführt. Durch Wiederholung der EDA unter Löschung der virtuellen a_1 -Orbitale des Liganden-Fragmentes wurde ein $\Delta E_{\sigma}(a_1)$ -Term erhalten, der alle Wechselwirkungen außer der gewünschten enthält. Mit dem Term $\Delta\Delta E(a_1)$ ²⁶ kann demnach abgeschätzt werden, wie hoch der Energiebeitrag ist, der aus der Stabilisierung des einsamen Elektronenpaares am Zentralatom durch die virtuellen Orbitale an den Liganden-Fragmenten erwächst. Weitere Details zur Orbitallöschungsprozedur können in Kapitel 4 gefunden werden. Es zeigt sich, dass dieser Term $\Delta\Delta E(a_1)$ für die zweiwertigen C(0)-Verbindungen erheblich höher ist, als für das NHC **2H**. Diese als negative Hyperkonjugation^[10] bezeichnete Wechselwirkung bringt in den Carbodiphosphoranen und in **3Me** eine Stabilisierung von etwa 65 kcal/mol. Der Wert für **3H** ist mit 48.9 kcal/mol etwas geringer. Die stärkere Delokalisierung des einsamen Elektronenpaares im Kohlensuboxid **5** spiegelt sich in einem annähernd doppelt so großen Wert für $\Delta\Delta E(a_1)$ wider (125.6 kcal/mol).

Die Orbitalwechselwirkungen mit b_1 -Symmetrie stellen analog zum bisher Diskutierten in erster Linie die Stabilisierung des π -Elektronenpaares am Zentralatom durch die unbesetzten Orbitale der Liganden-Fragmente dar. Die Orbitallöschungsprozedur führt zum Term $\Delta\Delta E(b_1)$, der ähnlich groß wie $\Delta E_{\pi\perp}(b_1)$ ist und somit zeigt, dass diese Wechselwirkung die dominierende in dieser Symmetrierasse darstellt. Die Interpretation als hyperkonjugative Stabilisierung eines einsamen Elektronenpaares trifft streng genommen nur auf die Carbodiphosphorane **1H**, **1Me** und **1Ph** zu. Beim N-heterocyclischen Carben **2H** ist der Term $\Delta E_{\pi\perp}(b_1)$ mit – 175.1 kcal/mol und 25.8% erheblich größer und zeigt, dass hier eine starke Delokalisierung der π -Dichte stattfindet. Dies verdeutlicht, dass die gewählte Zerlegung in ein Singulett-C-Atom und geschlossenschalige Fragmente für die Carbodiphosphorane eine gute Wahl darstellt, während das π -System des NHCs wie in der Literatur diskutiert als 4e3c-Bindung beschrieben werden sollte.^[243] Die Carbodicarbene und das Kohlensuboxid weisen $\Delta\Delta E(b_1)$ -Stabilisierungsterme auf, die zwischen denen der Carbodiphosphorane und des NHCs liegen. Hier liegt somit eine Bindungssituation vor, die im Sinne eines

²⁶ $\Delta\Delta E(a_1)$ ist die Differenz zwischen $\Delta E_{\sigma}(a_1)$ aus der normalen EDA und $\Delta E_{\sigma}(a_1)$ aus der Orbitallöschungsprozedur.

zweiwertigen Kohlenstoff(0)-Atome interpretiert werden kann, auch wenn die Lokalisierung des π -Elektronenpaares in Übereinstimmung mit Grenzorbital- und NBO-Analyse nicht so stark ist wie in den CDPs.

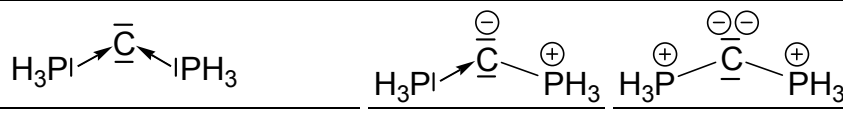
Der letzte Orbitalbeitrag $\Delta E_{\pi\parallel}(b_2)$ enthält die Wechselwirkung der (+/-)-Kombination der einsamen Elektronenpaare der Liganden-Fragmente mit dem unbesetzten $2p_{\pi\parallel}$ -Orbital am Kohlenstoffatom (Abb. 11c). Im Vergleich der einzelnen Verbindungen zeigt sich, dass die NHC-Liganden in den Carbodicarbenen **3H**, **3Me** und die PR_3 -Liganden in den Carbodiphosphoranen **1H**, **1Me** und **1Ph** ähnlich starke Wechselwirkungen mit dem Kohlenstoff-Fragment aufweisen. Die CO-Liganden in **5** ergeben gar einen etwas größeren Energieterm, während der 1,4-Diaza-1,3-dien-(DAD-)Ligand in **2H** eine schwächere Wechselwirkung aufweist.²⁷ Eine Wiederholung der EDA unter Löschung der virtuellen b_2 -Orbitale am Kohlenstoff-Fragment bestätigte diesen Trend, der schon in den D_e -Werte in Tabelle 19 gefunden wurde.

Für das Stammsystem der Carbodiphosphorane (**1H**) wurde zudem geprüft, ob die gewählte EDA-Zerlegung sinnvoll ist. Die resultierenden Ergebnisse sind in Tabelle 23 gezeigt. Im Fall neutraler Fragmente gibt es neben der bereits besprochenen Zerlegung **1** eine weitere Möglichkeit **2**, in der statt des $2p_{\pi\perp}$ -Orbitals das $2p_{\sigma}$ -Orbital des Kohlenstoff-Fragmentes doppelt besetzt ist.²⁸ Durch den Wegfall des Polarisierungstermes (Mischen von $2s$ und $2p_{\sigma}$, siehe Abb. 11, Eintrag 1) weist diese Zerlegung einen recht kleinen ΔE_{orb} -Term auf, jedoch muss bei Wahl dieser Fragmente das nun leere $2p_{\pi\perp}$ -Orbital durch die besetzten $\sigma^*(P-H)$ -Bindungen stabilisiert werden, was zu einem sehr hohen $\Delta E_{\pi\perp}(b_1)$ -Term führt. Die niedrigere Präparationsenergie spricht beim Vergleich dieser beiden neutralen Zerlegungen für **1**.

²⁷ Aufgrund des stark variierenden $\Delta E_{\sigma}(a_1)$ -Terms sind die prozentualen Beiträge für $\Delta E_{\pi\parallel}(b_2)$ weniger aussagekräftig. Daher beziehen sich die Schlussfolgerungen auf die Absolutwerte.

²⁸ Neben den präsentierten Zerlegungsmöglichkeiten wurden einige weitere getestet, die jedoch zu sehr hohen ΔE_{orb} - oder ΔE_{prep} -Termen führten.

Tabelle 23 EDA (BPIII) von **1H** mit verschiedenen Fragmentierungsschemata. Gezeigt ist die Zerlegung in Neutral-Fragmente $\text{CL}_2 \rightarrow \text{C}({}^1D) + \text{L}_2$ mit ($s^2 p_\sigma^0 p_{\pi\perp}^2 p_{\pi\parallel}^0$) (**1**)- und ($s^2 p_\sigma^2 p_{\pi\perp}^0 p_{\pi\parallel}^0$) (**2**)-Besetzung des Kohlenstoff-Fragmentes. Die mittlere Spalte (**3**) zeigt die Zerlegung $\text{CL}_2 \rightarrow \text{C}^- + (\text{L}_2)^+$ in der beide Fragmente als Dubletts vorliegen. Die rechte Spalte (**4**) zeigt die Zerlegung $\text{CL}_2 \rightarrow \text{C}^{2-} + (\text{L}_2)^{2+}$ aus der sich wiederum Singulett-Zustände ergeben. Energiewerte sind in kcal/mol gegeben.

				
Besetzung C-Fragment	$s^2 p_\sigma^0 p_{\pi\perp}^2 p_{\pi\parallel}^0$	$s^2 p_\sigma^2 p_{\pi\perp}^0 p_{\pi\parallel}^0$	$s^2 p_\sigma^1 p_{\pi\perp}^2 p_{\pi\parallel}^0$	$s^2 p_\sigma^2 p_{\pi\perp}^2 p_{\pi\parallel}^0$
Zerlegung	1	2	3	4
ΔE_{int}	-168.4	-503.9	-381.0	-964.1
ΔE_{Pauli}	633.8	209.2	470.8	372.8
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-234.4 (29.2%)	-145.6 (20.4%)	-379.6 (44.6%)	-787.6 (58.9%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-567.8 (70.8%)	-567.5 (79.6%)	-472.2 (55.4%)	-549.4 (41.1%)
$\Delta E_{\sigma}(a_1)^{[b]}$	-317.9 (56.0%)	-187.0 (32.9%)	-241.5 (51.1%)	-296.1 (53.9%)
$\Delta E_{\delta}(a_2)^{[b]}$	-1.1 (0.2%)	-0.8 (0.1%)	-0.8 (0.2%)	-2.7 (0.5%)
$\Delta E_{\pi\perp}(b_1)^{[b]}$	-60.8 (10.7%)	-199.1 (35.1%)	-79.1 (16.8%)	-109.1 (19.9%)
$\Delta E_{\pi\parallel}(b_2)^{[b]}$	-188.0 (33.1%)	-180.6 (31.8%)	-150.9 (31.9%)	-141.5 (25.8%)
ΔE_{prep}	63.8	399.3	276.4	859.5
$\Delta E (= -D_e)$	-104.6	-104.6	-104.6	-104.6

[a] In Klammern ist der prozentuale Beitrag zur Summe $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$ angegeben.

[b] In Klammern ist der prozentuale Beitrag zu ΔE_{orb} angegeben.

Daneben besteht die Möglichkeit, geladene Fragmente zu wählen, wie es die NBO-Ladungen des Zentralatoms ($-1.32 e$) nahelegen. Eintrag **3** zeigt die Zerlegung von **1H** in ein einfach negativ geladenes Kohlenstoffatom und ein kationisches $(\text{PH}_3)_2$ -Fragment in Dublett-Zuständen. Eintrag **4** zuletzt gibt die EDA für zweifachen Ladungstransfer hin zu einem C^{2-} - und einem $(\text{PH}_3)^{2+}$ -Fragment an. Für **4** werden recht große EDA-Terme erhalten und der sehr hohe ΔE_{prep} -Term deutet an, dass diese Zerlegung nicht günstig ist.

Zerlegung **3** dagegen liefert einen relativ niedrigen Wert für ΔE_{orb} , der vor allen Dingen aus einer gegenüber **1** erheblich geringen Wechselwirkungsenergie in $\Delta E_{\sigma}(a_1)$ entspringt. Wie bei **2** sind hier die kleineren Polarisierungseffekte für die niedrigeren Terme verantwortlich. Es zeigt sich jedoch auch, dass die π -Beiträge zur Bindung relativ wenig beeinflusst werden. Übersetzt man diese MO-basierten Analyseergebnisse in ein *valence-bond*-Bild, so werden die Unterschiede in den einzelnen Zerlegungsarten verständlich. Alle günstigen Zerlegungen **1**, **3** und **4** zeigen die gleiche Konfiguration mit zwei einsamen Elektronenpaaren mit σ - und π -Symmetrie am zentralen

Kohlenstoffatom. Sie unterscheiden sich jedoch in der Beschreibung der C-P-Bindung. Während Zerlegung **1** dem Donor-Akzeptor-Bild $L \rightarrow C \leftarrow L$ entspricht, kann Zerlegung **4** als *shared-electron*-Bindung L-C-L verstanden werden. Die Wahl monoionischer Fragmente für **3** ist somit eine Zwischenstufe zwischen diesen beiden Extremen, die Anteile beider Bindungsarten aufweist. Nach dem Vergleich der Zerlegungen zu beurteilen ist es durchaus gerechtfertigt, die chemische Bindung in **1H** mit dem Donor-Akzeptor-Bild zu beschreiben. Jedoch können kovalente Anteile für die P-C-Bindung nicht ausgeschlossen werden. Die Probleme ergeben sich aus der Übersetzung der Ergebnisse einer Molekülorbital-basierten Analyse in ein chemisch intuitiveres *valence-bond*-Bild, die Spielraum für Interpretationen lässt.

5.2.6 Zusammenfassung

Die Untersuchung der Bindungssituation in den vorliegenden Molekülen mit Ladungs- und Energieanalysemethoden zeigt zusammen mit Geometrie- und Energiedaten die Unterschiede auf zwischen zweiwertigen C(0)- und C(II)-Verbindungen. Carbodiphosphorane weisen eine sehr hohe Elektronendichte am Zentralatom auf mit zwei einsamen Elektronenpaaren, die durch negative Hyperkonjugation mit den $\sigma^*(P-R)$ -Bindungen stabilisiert werden. Ersetzung der Phosphanliganden durch NHCs, Diaminocarbone und CO führt zu den Carbodicarbenen, Tetraaminoallenen, Kohlenstoffsuboxid und Phosphoranylidenketen. Diese Verbindungen zeigen etwas stärkere Delokalisierung des π -Elektronenpaares, lassen jedoch nach den Analysedaten ebenfalls eine Reaktivität als zweiwertige Kohlenstoff(0)-Verbindungen erwarten. Die N-heterocyclischen Carbene hingegen zeigen sich in Abgrenzung dazu als zweiwertige Kohlenstoff(II)-Verbindungen, in denen das leere p-Orbital am Zentralatom durch π -Dichte der Stickstoffatome stabilisiert wird.

Die P-C-Bindung in den Carbodiphosphoranen kann im Sinne eines Donor-Akzeptor-Bilds interpretiert werden. Jedoch zeigt die Bindung auch einen gewissen *shared-electron*-Charakter.

5.3 Protonenaffinitäten und pK_a-Berechnungen

5.3.1 Einführung

Schon in der ersten Arbeit von Ramirez (1961) wurden die zwei Basenfunktionen des Hexaphenyl-Carbodiphosphorans erkannt und die Basenstärke der ersten Stufe mit der von Natronlauge verglichen.^[1] Auch die Beobachtungen von Prof. Petz, dass selbst wenig azide Lösungsmittel wie Dichlormethan in kurzer Zeit deprotoniert werden, riefen das Interesse an einer theoretischen Quantifizierung der Protonenaffinitäten und der pK_a-Werte²⁹ der Carbodiphosphorane hervor. Neben diesem grundlegenden Interesse an der Quantifizierung der Basenstärke in der Gasphase und in Lösung stellte sich die Frage, ob die Protonenaffinitäten die unterschiedlichen Elektronendichteverteilungen in den untersuchten Verbindungen widerspiegeln.

Aufgrund der fehlenden experimentellen Daten für die Basenstärke der Carbodiphosphorane war eine sehr genaue theoretische Bestimmung vonnöten. Die umfangreichen methodischen Vorarbeiten und die verwendeten Modelle sind in Kapitel 5.1 ausgeführt. Aus diesen Vorarbeiten leitet sich das in diesem Kapitel verwendete Niveau ab: MPII-Energien, unskalierte thermodynamische Korrekturen aus BPI-Rechnungen sowie C-PCM-Lösungsmittelkorrekturen mit BPPII.

In der Literatur existieren zwei Parameter zur Quantifizierung der Basenstärke in der Gasphase: Für die Protonierungsreaktion in Abbildung 12 ist die *Gasphasenbasizität* definiert als Änderung der Freien Energie ($-\Delta G_r^0$) dieser Reaktion, die *Protonenaffinität* (PA) analog als Änderung der Enthalpie ($-\Delta H_r^0$). Es stellte sich heraus, dass die Gasphasenbasizität keine zusätzlichen Informationen lieferte, daher enthält dieses Kapitel nur Protonenaffinitäten.

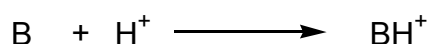


Abbildung 12 Allgemeine Protonierungsreaktion.

²⁹ In dieser Arbeit wird die übliche Praxis angewandt, zur Bestimmung der Basenstärke in Lösung den pK_a-Wert der konjugierten Säure zu verwenden.

Für die Bestimmung der Basizität in Lösung wurde das Lösungsmittel Acetonitril ($\epsilon = 36.64$) gewählt, da experimentelle pK_a -Bestimmungen stark basischer Substanzen häufig in diesem Medium ausgeführt werden.

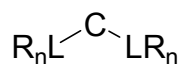
5.3.2 Basischste Stellen der untersuchten Moleküle

Durch Vorarbeiten an den Modellsystemen wurde sichergestellt, dass die (erste und zweite) Protonierung der untersuchten Moleküle am zentralen Kohlenstoffatom die energetisch günstigsten Produkte liefert.³⁰ Besonders intensiv wurde diese Untersuchung für **5** durchgeführt, da im Kohlensuboxid alle Atome potentiell durch ein Proton angreifbar sind. Auch hier zeigte sich, dass beide Protonierungsschritte am Zentralatom ablaufen sollten und das zweitgünstigste Isomer für die erste PA 28.7 kcal/mol (O-Protonierung) und für die zweite PA 30.4 kcal/mol (C- und O-Protonierung) über dem gewählten Isomer liegen.

5.3.3 Geometrien ausgewählter Moleküle

Die Geometrieänderungen nach Protonierung wird im Folgenden anhand der Moleküle **1R**, **2R** (R = H, Me, Ph), **3R** (R = H, Me), **4Me** und **5** untersucht. Tabelle 24 zeigt die wichtigsten Bindungsparameter der neutralen, einfach und zweifach protonierten Spezies. Die C-L-Bindungslänge nimmt in der Reihe **A**, **(H⁺)-A**, **(H⁺)₂-A** für alle zweiwertigen C(0)-Verbindungen zu. Dies kann mit einem Verlust an Ladungsdonierung aus den einsamen Elektronenpaaren in die leeren antibindenden L-R-Orbitale erklärt werden. Für diesen Erklärungsansatz spricht die Abnahme der L-R-Bindungslänge bei Protonierung, die sich entsprechend aus einer geringeren Besetzung der σ^* -Orbitale dieser Bindungen ergibt. Während die neutralen Carbodiphosphorane recht kurze P-C-Bindungslängen aufweisen, stimmen die Werte für die diprotonierten Moleküle mit gewöhnlichen P-C-Einfachbindungen überein. Ähnliche Trends werden auch für **3-5** beobachtet. Bei den NHCs wird eine geringfügige Verlängerung der C-N-Bindung bei der ersten Protonierung beobachtet. In den diprotonierten Moleküle entspricht d(C-N) wiederum einer C-N-Einfachbindung.

³⁰ Für die NHCs **2H** und **2Me** liefert die zweite Protonierung an einem olefinischen C-Atom im Ring ein geringfügig stabileres Produkt. Aus Gründen der Konsistenz wurde jedoch auch in diesen Fällen die Protonierung am Zentralatom berechnet.

Tabelle 24 Bindungsparameter (BPI) ausgewählter Moleküle. Abstände sind in Å, Winkel in Grad gegeben.

A	LR	d(C-L)			<(LCL)			d(L-R)					
		A	(H ⁺)-A	(H ⁺) ₂ -A	A	(H ⁺)-A	(H ⁺) ₂ -A	A	(H ⁺)-A	(H ⁺) ₂ -A	(H ⁺)-A	(H ⁺) ₂ -A	(H ⁺) ₂ -A
1H ^[a]	PH	1.665	1.720	1.855	123.6	126.4	122.3	1.432 1.459 1.459	1.423 1.424 1.437	1.423 1.423 1.424			
1Me ^[a]	PC	1.656	1.730	1.861	134.3	131.4	126.5	1.848 1.868 1.868	1.825 1.830 1.840	1.814 1.815 1.815			
1Ph ^[a]	PC	1.662	1.735	1.869	135.0	132.4	131.0	1.859 1.864 1.868	1.837 1.840 1.841	1.812 1.814 1.820			
2H ^[b]	NC/H	1.375	1.345	1.450	100.1	106.9	101.1	1.395 1.020	1.385 1.027	1.308 1.044			
2Me ^[b]	NC/C	1.377	1.348	1.465	101.8	108.8	103.4	1.395 1.454	1.387 1.469	1.313 1.473			
2Ph ^[b]	NC/C	1.379	1.352	1.479	102.2	108.7	103.9	1.403 1.430	1.391 1.444	1.346 1.409			
3H	CN	1.369	1.408	1.508	126.6	125.6	117.2	1.405 1.417	1.372 1.380	1.354 1.355			
3Me	CN	1.368	1.418	1.508	132.3	126.1	118.3	1.410 1.417	1.378 1.383	1.362 1.362			
4Me	CN	1.340	1.422	1.527	179.8	129.1	121.3	1.427 1.427	1.373 1.375	1.348 1.348			
5	CO	1.290	1.370	1.476	180.0	122.9	115.9	1.176 -	1.144 -	1.123			

[a] n=3, daher 3 mögliche Werte für d(L-R).

[b] Erster Wert für d(L-R) ist d(N-C_{Ring}), zweiter Wert ist d(N-R).

Der LCL-Winkel zeigt für die Moleküle **1R**, **3R** und **4R** bei Protonierung eine Verkleinerung um 1 - 8° (mit Ausnahme von **1H** → (**H**⁺)-**1H**). Durch die hohe Elektronendichte und geringe Delokalisierung ist schon in den Neutramolekülen die stark gewinkelte Struktur energetisch günstig. Allerdings ist der Energieunterschied zwischen linearer und gewinkelter Struktur recht klein (siehe Kapitel 5.2, Tabelle 15). Bei Molekülen, die eine größere Delokalisierung der Elektronendichte im LCL-Fragment zeigen (**4Me**, **5**) kann daher auch die lineare Form als Minimum gefunden werden. Dies ist in Übereinstimmung mit der für **5** diskutierten Quasilinearität. Nach Protonierung zeigen **4Me** und **5** ähnliche Bindungsparameter wie **1R** und **3R**. Im Falle der NHCs lässt sich der NCN-Winkel aufgrund der vorliegenden Ringstruktur nur bedingt interpretieren. Bemerkenswert ist jedoch die Winkelerweiterung beim ersten Protonierungsschritt.

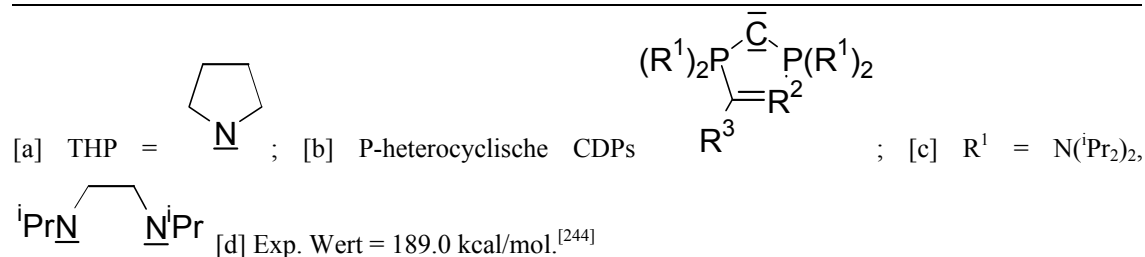
5.3.4 Protonenaffinitäten und pK_a-Werte der C(0)-Verbindungen

Für die Carbodiphosphorane und Analoga zeigt Tabelle 25 die berechneten ersten und zweiten Protonenaffinitäten, die pK_a-Werte in Acetonitril und die NBO-Ladungen am Zentralatom. Neben den acyclischen Systemen wurde auch eine Reihe substituierter

P-heterocyclischer Carbodiphosphorane untersucht, deren Synthese erst kürzlich gelang und über deren stark basische und nukleophile Eigenschaften berichtet wurde.^[24]

Tabelle 25 Erste und zweite Protonenaffinitäten (PA) in kcal/mol, pK_a-Werte (CH₃CN) und NBO-Ladungen am zentralen C-Atom (q(C) in e) für die Carbodiphosphorane und andere zweiwertige C(0)-Verbindungen. Protonenaffinitäten wurden auf MPII berechnet, pK_a-Werte wie im Kap. 5.1.6 erläutert, NBO-Daten auf BP11.

				1. PA	2. PA	1. pK _a	2. pK _a	q(C) A	q(C) H ⁺ -A	q(C) (H ⁺) ₂ -A
1F				209.3	70.6	− 3.1	− 44.6	− 1.69	− 1.53	− 1.30
1Cl				227.9	116.4	3.0	− 29.2	− 1.35	− 1.36	− 1.13
1H				255.7	114.4	28.4	5.5	− 1.32	− 1.26	− 1.01
1(H₂Me)				263.2	133.6	32.1	5.7	− 1.38	− 1.29	− 1.02
1(HMe₂)				272.1	144.7	36.7	2.6	− 1.42	− 1.32	− 1.05
1Me				278.4	156.2	39.8	0.8	− 1.47	− 1.36	− 1.07
1Ph				280.0	185.6	33.2	3.8	− 1.43	− 1.33	− 1.07
1Mes				280.7	201.1	33.0	6.3	− 1.47	− 1.33	− 1.11
1Cy				280.5	184.0	34.6	3.2	− 1.56	− 1.39	− 1.11
1NH₂				280.0	153.5	43.4	6.9	− 1.51	− 1.42	− 1.17
1NMe₂				279.9	174.9	38.5	6.8	− 1.64	− 1.46	− 1.18
1THP^[a]				287.6	188.9	41.4	12.1	− 1.59	− 1.44	− 1.18
PHCDP^b	R¹	R²	R³							
P1	H	N	H	251.5	110.5	23.0	− 14.3	− 1.26	− 1.26	− 1.04
P2	Me	N	H	270.8	143.3	31.1	− 6.3	− 1.34	− 1.32	− 1.08
P3	NH ₂	N	H	271.4	138.1	32.5	− 3.6	− 1.38	− 1.36	− 1.15
P4	NMe ₂	N	H	275.3	157.8	35.8	− 0.7	− 1.42	− 1.39	− 1.15
P5	NMe ₂	N	Me	277.6	160.3	37.1	− 0.4	− 1.42	− 1.39	− 1.16
P6	N(ⁱ Pr) ₂	N	Ph	284.2	188.3	40.6	4.2	− 1.49	− 1.44	− 1.18
P7	^[c]	N	Ph	284.5	179.0	39.1	2.0	− 1.44	− 1.39	− 1.19
P8	H	CH	H	261.8	119.1	30.8	3.6	− 1.26	− 1.25	− 1.01
P9	Me	CH	H	278.2	149.7	37.0	− 1.8	− 1.35	− 1.31	− 1.05
P10	NH ₂	CH	H	277.5	144.6	36.7	0.8	− 1.39	− 1.36	− 1.13
P11	NMe ₂	CH	H	280.0	162.6	39.1	2.8	− 1.43	− 1.39	− 1.14
P12	N(ⁱ Pr) ₂	CH	H	287.3	190.5	41.5	6.3	− 1.49	− 1.40	− 1.16
3H				292.3	155.3	51.3	13.7	− 0.51	− 0.46	− 0.52
3Me				294.3	168.4	50.0	14.1	− 0.50	− 0.52	− 0.53
3Mes				294.4	197.6	46.0	7.1	− 0.42	− 0.50	− 0.55
3NMe₂				305.8	190.8	43.2	18.4	− 0.41	− 0.48	− 0.54
4Me				282.5	151.6	43.2	− 0.9	− 0.21	− 0.47	− 0.51
4Et				268.2	175.8	29.9	6.9	− 0.22	− 0.47	− 0.57
5				182.5 ^[d]	28.7	− 12.5	− 50.0	− 0.55	− 0.67	− 0.74
6				247.7	121.9	12.6	− 28.5	− 0.96	− 0.91	− 0.88



Für die CDPs lässt sich der folgende Substituententrend in den ersten Protonenaffinitäten beobachten: $1\mathbf{F} < 1\mathbf{Cl} \ll 1\mathbf{H} < 1(\mathbf{H}_2\mathbf{Me}) < 1(\mathbf{HMe}_2) < 1\mathbf{Me} < 1\mathbf{NMe}_2 \sim 1\mathbf{NH}_2 \sim 1\mathbf{Ph} \sim 1\mathbf{Cy} \sim 1\mathbf{Mes} < 1\mathbf{THP}$. Die PA hängt also durchaus von der Art des Substituenten ab wie die halogenosubstituierten $1\mathbf{F}$ und $1\mathbf{Cl}$ am unteren Ende der Skala zeigen. Alkyl- und Arylsubstitution steigert die Basizität erheblich. Die Erwartung, dass die PAs mit den Ladungen am Zentralatom korrelieren, erfüllt sich nach den vorliegenden Daten in Tabelle 25 nicht. So zeigt $1\mathbf{F}$ etwa das am stärksten negativ geladene Kohlenstoffatom der Serie, weist aber die niedrigste erste und zweite PA auf. Demgegenüber ist das Zentralatom in $1\mathbf{Mes}$ nur mäßig negativ geladen, es wird jedoch die zweithöchste erste PA und die höchste zweite PA berechnet. Die fehlende Korrelation zwischen Partialladung $q(\text{C})$ und den PAs liegt zum Teil wohl darin begründet, dass die Reste der CDPs die entstehenden Kationen stabilisieren müssen. Substituenten mit einem positiven induktiven Effekt wie in $1\mathbf{Me}$ oder mesomeren Effekt wie in $1\mathbf{NMe}_2$ sind erheblich besser in der Lage die Kationen $(\text{H}^+)-1\mathbf{R}$ und $(\text{H}^+)_2-1\mathbf{R}$ zu stabilisieren als die Halogenosubstituenten in $1\mathbf{F}$ und $1\mathbf{Cl}$. Um zu testen, ob diese Ligandeneffekte kumulativ sind, wurden die Carbodiphosphorane $\text{C}(\text{PH}_2\text{Me})_2$ ($1(\mathbf{H}_2\mathbf{Me})$) und $\text{C}(\text{PHMe}_2)$ ($1(\mathbf{HMe}_2)$) berechnet. Die Protonenaffinitäten der entstehenden Serie sukzessiv methylierter Carbodiphosphorane zeigen deutlich, dass dies der Fall ist. Sowohl die ersten als auch die zweiten PAs steigen in der Serie $1\mathbf{H}$, $1(\mathbf{H}_2\mathbf{Me})$, $1(\mathbf{HMe}_2)$, $1\mathbf{Me}$ kontinuierlich an. Ein weiterer Beleg für diese Beobachtung sind die höchsten ersten PAs, die für die sperrigsten Reste errechnet werden. Während $1\mathbf{Ph}$, $1\mathbf{Cy}$ und $1\mathbf{Mes}$ Protonenaffinitäten um die 280 kcal/mol ergeben, wird der höchste Wert für $1\mathbf{THP}$ errechnet (287.6 kcal/mol), das große Aminreste trägt.

Für die zweiten PAs (Tab. 25) ergibt sich der Trend $1\mathbf{F} < 1\mathbf{H} < 1\mathbf{Cl} < 1(\mathbf{H}_2\mathbf{Me}) < 1(\mathbf{HMe}_2) < 1\mathbf{NH}_2 < 1\mathbf{Me} < 1\mathbf{NMe}_2 < 1\mathbf{Cy} < 1\mathbf{Ph} < 1\mathbf{THP} < 1\mathbf{Mes}$. Während die Einordnung der halogenosubstituierten $1\mathbf{F}$ und $1\mathbf{Cl}$ am unteren Ende der Skala erhalten bleibt, zeigt sich, dass die Größe des Restes den Trend hier noch deutlicher bestimmt als für die ersten PAs. So weist $1\mathbf{Ph}$ etwa eine erheblich größere zweite PA auf als $1\mathbf{Me}$ und die aminosubstituierten CDPs zeigen die Abfolge $1\mathbf{NH}_2 < 1\mathbf{NMe}_2 < 1\mathbf{THP}$, obwohl die ersten Protonenaffinitäten recht ähnlich sind. Bemerkenswert ist die außergewöhnlich hohe zweite PA für $1\mathbf{Mes}$, die mit einem Wert von 201.1 kcal/mol die

hohe Elektronendichte am Zentralatom selbst eines protonierten Carbodiphosphorans unterstreicht.

Die P-heterocyclischen CDPs (PHCDP) können an drei Stellen substituiert werden: (i) direkt am Phosphoratom (R^1), (ii) im Ring (R^2) oder (iii) an der Ringperipherie (R^3). Der Substituent R^3 zeigt nur einen geringen Einfluss auf die Protonenaffinitäten. Die Reste R^1 hingegen zeigen mit den acyclischen CDPs vergleichbare Trends. Ersetzt man in den experimentell untersuchten Komplexen **P6** und **P7**^[24] das Stickstoffatom im Ring durch eine C-H-Gruppe (**P12** als Analogon zu **P6** und **P8-P11**) so erhöhen sich die errechneten Protonenaffinitäten. Dies könnte auf die bessere Delokalisierung der positiven Ladung in einem Ring mit homoatomarer Doppelbindung zurückzuführen sein. Somit stützen die berechneten hohen PAs die experimentellen Befunde zur Basizität der PHCDPs.^[24]

Die Protonenaffinitäten der weiteren zweiwertigen C(0)-Verbindungen in der Untersuchung sind ebenfalls in Tabelle 25 aufgeführt. Auch hier wird keine Korrelation zwischen Partialladung und PAs gefunden. Die Ersetzung eines Phosphanliganden in **1Ph** durch CO führt zu einer Absenkung der ersten PA von 280.0 kcal/mol auf 247.7 kcal/mol für **6**. Der Wert für die zweite Protonenaffinität sinkt noch stärker von 185.6 kcal/mol (**1Ph**) auf 121.9 kcal/mol was für eine schlechtere Verfügbarkeit des π -Elektronenpaares in **6** spricht. Die Ersetzung des zweiten CO-Liganden, die das Kohlensuboxid **5** ergibt, führt diesen Trend fort. Dennoch ist die erste Protonenaffinität von **5** mit 182.5 kcal/mol erstaunlich hoch und in gutem Einklang mit dem vorliegenden experimentellen Wert. Der zweite PA-Wert liegt dann bei nur noch 28.7 kcal/mol, was einerseits auf die geringere zur Verfügung stehende π -Elektronendichte am Zentralatom zurückgeführt werden kann, andererseits auch auf die starke Ladungsakkumulation in dem kleinen Molekül. Eine Untersuchung aller möglichen Zerfallswege ergab, dass es keinen thermodynamisch günstigeren Reaktionskanal für $(H^+)_2$ -**5** gibt als die Abgabe eines Protons, sodass der positive Wert für die zweite PA des Kohlensuboxids ein Hinweis darauf ist, dass dieses ungewöhnliche siebenatomige Dikation in der Gasphase beobachtbar sein könnte.³¹

³¹ Von H. Schwarz wurden diese kleinen Multikationen *volcanic states* getauft.

Für die Carbodicarbene und die Tetraaminoallene werden sehr hohe Protonenaffinitäten berechnet, die größtenteils die Werte für die CDPs noch übertreffen. Dabei zeigt sich, dass die NHC-Reste der CDCs die Kationen noch besser stabilisieren, sodass für **3NMe₂** die höchste Protonenaffinität der hier betrachteten Moleküle von 305.8 kcal/mol berechnet wird. Es zeigt sich, dass für die so unterschiedlichen CDCs **3H**, **3Me** und **3Mes** ersten PAs im schmalen Spektrum von 292.3 - 294.4 kcal/mol erhalten werden. Demgegenüber sind die TAAs etwas schwächere Basen mit 282.5 kcal/mol (**4Me**) und 268.2 kcal/mol (**4Et**). Die bereits diskutierten Größeneffekte zeigen sich deutlich bei den zweiten PAs dieser Moleküle. Deutlich stabilisiert der voluminöse Mesitylligand das Produkt der zweifachen Protonierung von **3Mes** (zweite PA: 197.6 kcal/mol). Auch bei den TAAs weist das größere **4Et** einen höheren Wert für die zweite PA auf als **4Me**. Die berechneten Werte sind in Übereinstimmung mit der experimentellen Charakterisierung eines protonierten CDCs^[79] und sowohl einfach als auch zweifach protonierter TAAs.^[81,83]

Die Basizität in Lösung wurde mit Hilfe der berechneten pK_a-Werte in Acetonitril nach dem im Methodenteil diskutierten Ansatz abgeschätzt (Tab. 25). Die hohen pK_a-Werte für die erste Protonierung (im Bereich 30-50) sind in Übereinstimmung mit der experimentell beobachteten hohen Basizität für **1R** und **4R**. Für die vermutlich mit größerem Fehler behaftete zweite pK_a-Stufe³² sind die Werte erheblich niedriger. In Übereinstimmung mit der experimentellen Beobachtung wird für (**H⁺**)-**1Ph** ein positiver pK_a-Wert berechnet. Die Substituententrends sind denen der Protonenaffinitäten sehr ähnlich, doch es existieren wenige Ausnahmen. Für große Reste werden vergleichsweise niedrige pK_a-Werte gefunden. So wird **1Ph** beispielsweise als weniger basisch berechnet als **1Me**, obwohl die Gasphasenbasizität den umgekehrten Trend anzeigt. Dies wird verständlich, wenn man berücksichtigt, dass kleine geladene Moleküle durch polare Solventien eine größere Stabilisierung erfahren als große. Diese Solvensstabilisierung schlägt sich im $\Delta\Delta G_{\text{solv}}$ -Term (siehe Gleichung (75) in Kapitel 5.1.6) nieder, der für **1Me** 32.3 kcal/mol, für **1Ph** jedoch nur 23.2 kcal/mol beträgt. Also

³² Es ist fraglich, ob ein Kontinuumsmodell die Solvationsenergie für Dikationen noch quantitativ erfassen kann.

wird das Produktmolekül (H^+)-**1Me** in der Protonierungsreaktion (Abb. 12) stabilisiert und die Reaktion wird noch stärker exergonisch. Von Gasser und Schmidbaur wurde die gegenüber **1Ph** erhöhte Basizität von **1Me** bereits 1975 notiert.^[245]

5.3.5 Protonenaffinitäten und pK_a -Werte der NHCs

Zum Vergleich mit den oben diskutierten Werten zeigt Tabelle 26 Protonenaffinitäten, pK_a -Werte und NBO-Ladungen der N-heterocyclischen Carbene mit verschiedenen Substitutionsmustern. Der Vergleich mit den Literaturwerten von Magill und Yates zeigt eine nahezu konstante, methodenbedingte Verschiebung von etwa 4 kcal/mol, aber identische Trends für die in beiden Studien berechneten Moleküle.

Für die erste Protonenaffinität zeigt sich der Trend **2F** < **2Cl** < **2NH₂** ~ **2H** < **2NMe₂** < **2Me** < **2Ph** < **2Mes** < **2Ad**. Dieses Verhalten ist mit dem Verlauf für die CDPs insofern vergleichbar, dass die halogenosubstituierten NHCs am unteren Ende der PA-Skala rangieren. Allerdings führen Aminosubstituenten nicht zu einer Erhöhung der Basizität, die vor allen Dingen mit ausladenden Alkyl- und Arylsubstituenten erreicht wird. Es

Tabelle 26 Erste und zweite Protonenaffinitäten (PA) in kcal/mol, pK_a -Werte (CH_3CN) und NBO-Ladungen am zentralen C-Atom ($q(\text{C})$ in e) für die N-heterocyclischen Carbene. Protonenaffinitäten wurden auf MP/II berechnet, pK_a -Werte wie im Kap. 5.1.6 erläutert, NBO-Daten auf BP/II.

	1. PA ^[a]	2. PA	1. pK_a ^[b]	2. pK_a	$q(\text{C})$ A	$q(\text{C})$ H ⁺ -A	$q(\text{C})$ (H ⁺) ₂ -A
2F	228.9	38.9	12.5	− 46.8	0.04	0.12	− 0.17
2Cl	244.3	57.6	20.2	− 45.7	0.07	0.18	− 0.13
2H	254.2	47.7	31.2 ^[c]	− 33.0	0.04	0.20	− 0.14
2Me	262.3	71.8	33.7 ^[d]	− 35.0	0.04	0.21	− 0.12
2Ph	264.7	100.1	29.5	− 36.2	0.08	0.21	− 0.10
2NH₂	253.9	76.7	29.6	− 28.1	− 0.01	0.23	− 0.12
2NMe₂	259.8	106.5	29.5	− 22.7	0.02	0.22	− 0.11
2Mes	270.4	105.3	32.4	− 45.2	0.08	0.22	− 0.11
2Ad	274.9	105.7	36.6	− 38.7	0.05	0.20	− 0.12
2Me_{perMe} ^[e]	269.0	92.6	36.2	− 25.7	0.14	0.20	− 0.10

[a] Literaturwerte (CBS-QB3) für **2H** (250.2)^[113], **2Me** (258.3)^[218], **2Ph** (260.1)^[218] und **2Me_{perMe}** (264.9)^[218].

[b] Literaturwerte^[218] (CBS-QB3 + CPCM) für **2Me** (32.4), **2Ph** (27.4) und **2Me_{perMe}** (34.9).

[c] Der $\text{pK}_a(\text{H}_2\text{O})$ -Wert wurde berechnet (24.9)^[113] und gemessen (23.8)^[246]. Mit der hier verwendeten Methodik wird ein Wert von $\text{pK}_a(\text{H}_2\text{O}) = 26.4$ berechnet.

[d] Der $\text{pK}_a(\text{H}_2\text{O})$ -Wert wurde gemessen (21.6)^[246]. Mit der hier verwendeten Methodik wird ein Wert von $\text{pK}_a(\text{H}_2\text{O}) = 28.8$ berechnet.

[e] Substitution der H-Atome an den olefinischen C-Atomen durch Methylgruppen hin zu einem permethylierten NHC.

zeigt sich, dass der Einfluss der Substituenten für die NHCs allein aufgrund der geringeren Anzahl weniger stark ausgeprägt ist, sodass sich eine geringere Bandbreite an PAs ergibt. Um den Einfluss der Substitution an den olefinischen C-Atomen im Ring zu quantifizieren, wurde ein permethyliertes Derivat von **2Me** berechnet. **2Me_{perMe}** weist eine deutlich erhöhte Basizität sowohl des Neutralmoleküls als auch der ersten protonierten Stufe auf. Vermutlich liegt dies an einer besseren Stabilisierung der positiven Ladung in **(H⁺)-2Me_{perMe}** und **(H⁺)₂-2Me_{perMe}**. Somit stellt nicht nur die N-Substitution, sondern auch die Modifizierung des restlichen Ringes ein wichtiges Instrument zur Steuerung der Basizität und damit der Ligandeneigenschaften der N-heterocyclischen Carbene dar. Dies wurde auch von Magill und Yates gefunden.^[218] Die höchsten Protonenaffinitäten erreichen die auch experimentell eingesetzten NHCs **2Mes** (270.4 kcal/mol) und **2Ad** (274.9 kcal/mol). Mit diesen Werten sind die Carbene etwas weniger stark basisch als die stärksten Carbodiphosphoran-Basen.

Ein ganz anderes Bild zeigen die zweiten Protonenaffinitäten. Der Trend ist hier **2F** < **2H** < **2Cl** < **2Me** < **2NH₂** < **2Ph** < **2Mes** ~ **2Ad** < **2NMe₂**. Das aminosubstituierte NHC **2NMe₂** kann eine zweite Ladung anscheinend recht gut stabilisieren. Jedoch sind alle zweiten PAs für die NHCs erheblich kleiner als für die zweiwertigen C(0)-Verbindungen. Dies weist darauf hin, dass die Donierung von Elektronendichte aus den benachbarten N-Atomen in das formal leere p-Orbital des zentralen Kohlenstoffatoms nicht ausreicht, um den Abzug durch zwei positive Ladungen zu kompensieren. Zudem ist es ein weiteres Indiz dafür, dass das C(0)-Atom der CDPs und Analoga elektronenreicher ist als das C(II)-Atom der NHC.

Die Basizität in Lösung folgt dem Trend der Gasphase, wobei ähnliche Größeneffekte wie bei den CDPs gefunden werden. Trotz höherer PA in der Gasphase ist **2Ph** in Lösung nur ebenso stark basisch wie das kleinere **2NH₂**.

Noch weniger als bei den Kohlenstoff(0)-Verbindungen lassen sich bei den NHCs Rückschlüsse aus den Partialladungen auf die Protonenaffinitäten ziehen. Trotz der als ladungsneutral berechneten Zentralatome ($q(C)$ zwischen -0.01 und 0.09 e) weisen die NHCs größtenteils sehr hohe Protonenaffinitäten auf. Ungewöhnlich ist die negative Partialladung der zweifach protonierten NHCs, die darauf hinweist, dass die zusätzliche Ladung vor allen Dingen von den Ringatomen aufgenommen wird.

5.3.6 Zusammenfassung und Vergleich mit bekannten Superbasen

Der Vergleich der Protonenaffinitäten zeigt, dass die Carbodicarbene die stärksten Basen darstellen, gefolgt von den Carbodiphosphoranen und den Tetraaminoallen. Kohlensuboxid und Phosphoranylidenketen zeigen etwas geringere Basizitäten. Die N-heterocyclischen Carbene weisen etwas geringere erste Protonenaffinitäten und nur halb so große zweite PAs auf wie die zweiwertigen C(0)-Verbindungen. Dies ist in Übereinstimmung mit der geringeren π -Elektronendichte am C(II)-Atom der Carbene im Vergleich zum Zentralatom der C(0)-Verbindungen. Halogenosubstitution hat in allen Fällen geringere PAs zur Folge, während ausladende Alkyl- und Arylreste zu hohen Protonenaffinitäten führen. Aminosubstituenten erhöhen die Basizität der CDPs und CDCs beträchtlich, haben bei den NHCs aber nur geringe Auswirkungen. Der wichtigste Faktor für die Basenstärke ist die Stabilisierung des entstehenden Kations. Für die CDPs konnte anhand sukzessiver Methylierung gezeigt werden, dass die Substituenteneffekte auf die PAs additiv sind.

Die Höhe der ersten Protonenaffinitäten qualifizieren etliche hier untersuchte Moleküle als Superbasen nach der von Raczyńska und Mitarbeitern vorgeschlagenen Definition ($PA > 1000 \text{ kJ/mol}$, entsprechend 239 kcal/mol).^[247,248] Die literaturbekannten Protonenschwämme beispielsweise zeigen eine geringere Basizität.^[249] Ein Vergleich der pK_a -Werte mit neutralen Superbasen zeigt am Beispiel der Phosphazene, die unter anderem von Schwesinger und Mitarbeitern charakterisiert wurden^[250-252], dass auch die Basizität in Lösung ungewöhnlich hoch ist.

Die Kehrseite dieser hohen Basizität sind die hohen Anforderungen, die daraus an die experimentellen Bedingungen und dabei insbesondere an die Wahl des Lösungsmittels erwachsen. Dennoch stellen sowohl die Carbodicarbene als auch die sterisch anspruchsvollen Carbodiphosphorane wie **1Mes** lohnende Ziele für die Synthese dar. Alleine die in diesem Kapitel berechneten Protonenaffinitäten versprechen interessante Ligandeneigenschaften, die sich durch Anpassung des Substitutionsmusters in einem weiten Bereich variieren lassen.

5.4 Addukte mit Lewis-Säuren der Hauptgruppen

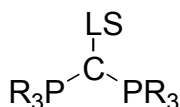
5.4.1 Einführung

Nachdem die hohen Protonenaffinitäten für die Carbodiphosphorane und Analoga errechnet wurden, stellte sich die Frage, ob sich die beobachteten Trends auf Addukte mit Lewis-Säuren der Hauptgruppen übertragen lassen. Um einen umfassenden Überblick zu bekommen, wurden Mono- und Di-Addukte harter (BeCl_2 , BeO , BCl_3 , AlCl_3 , CO_2) und weicher (BeH_2 , BH_3 , CS_2) Lewis-Säuren der Carbodiphosphorane berechnet, deren Dissoziationsenergien bestimmt und Bindungsanalysen an ausgewählten Komplexen durchgeführt. Zudem wurden die CO_2 - und BH_3 -Addukte der $\text{C}(0)$ -Analoga und zweier NHCs untersucht. Die experimentelle Isolierung verschiedener Mono-Addukte der hier untersuchten Moleküle gab dabei einen ersten Hinweis auf die zu erwartenden Ergebnisse.

Die Erkenntnisse aus den im Folgenden vorgestellten Rechnungen führten zur Isolierung des ersten Hauptgruppenadduktes der Carbodiphosphorane, in dem beide einsamen Elektronenpaare in die Bindung mit einbezogen sind. Die Beschreibung dieses $[\text{B}_2\text{H}_5]^+$ -Adduktes, dass von Prof. Petz und Florian Öxler dargestellt wurde, wird den Abschluss des Kapitels bilden.

5.4.2 Geometrien

Die Bindungsparameter der untersuchten Mono-Addukte der Carbodiphosphorane **LS-1R** sind in Tabelle 27 gegeben. Für das Stammsystem sind die optimierten Geometrien **LS-1R** in Abbildung 13 gezeigt. Einige dieser Addukte wurden bereits strukturell charakterisiert, die entsprechenden Bindungsparameter sind in Tabelle 28 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Übereinstimmung zwischen röntgenographisch bestimmten und berechneten Daten sehr gut ist. Tendenziell werden die C-LS-Bindungslängen etwas zu groß berechnet, was für Donor-Akzeptor-Verbindungen bereits beobachtet wurde.^[233]

Tabelle 27 Bindungsparameter (BPI) der Mono-Addukte der Carbodiphosphorane **LS-1R**. Abstände sind in Å, Winkel in Grad gegeben.

LS	d(LS-C)			d(C-P)			<(PCP)		
	LS-1H	LS-1Me	LS-1Ph	LS-1H	LS-1Me	LS-1Ph	LS-1H	LS-1Me	LS-1Ph
[a]	-	-	-	1.665	1.656	1.662	123.6	134.3	135.0
BeH ₂	1.790	1.777	1.818	1.695	1.698	1.704/1.707	126.9	133.6	127.0
BeCl ₂	1.766	1.759	1.785	1.702	1.716	1.716/1.718	126.3	129.3	124.6
BeO	1.720	1.719	1.702	1.695	1.702/1.705	1.707/1.712	124.7	130.8	128.0
BH ₃	1.685	1.688	1.689	1.692	1.696	1.711	124.7	131.0	128.2
BCl ₃	1.627	1.640	1.643	1.705	1.728	1.742	124.0	127.3	121.7
AlCl ₃	2.017	2.015	2.028	1.702	1.719	1.727/1.733	122.8	126.3	122.0
CO ₂	1.498	1.539	1.512	1.700/1.758	1.730	1.731/1.769	133.8	135.8	137.0
CS ₂	1.438	1.459	1.462	1.754	1.785/1.770	1.781	134.6	133.5	135.5

[a] Werte für die freien CDPs.

Für alle aufgeführten Daten zeigt sich, dass der Unterschied zwischen **1H**, **1Me** und **1Ph** relativ gering ist, und es wird für keinen der drei Bindungsparameter ein eindeutiger Substituententrend festgestellt. Die Bindungslänge zwischen zentralem C-Atom und Lewis-Säure zeigt meist Werte, die typisch für Einfachbindungen der Art LS-C_{sp3} oder LS-C_{sp2} sind.³³

Tabelle 28 Durch Kristallstrukturanalyse charakterisierte Addukte der hier untersuchten Moleküle. Abstände sind in Å, Winkel in Grad gegeben.

	Ref.	d(C-LS)	d(C-L)		<(LCL)
BH₃-1Ph	[255]	1.673(4)	1.681(3)	1.689(3)	130.5(2)
CO₂-1Ph	[35]	1.494(3)	1.721(2)	1.714(2)	135.2(1)
CS₂-1Ph	[35]	1.469(6)	1.751(2)	1.751(2)	127.3(3)
BH₃-2ⁱPr^[a]	[256]	1.603(3)	1.352(2)	1.393(2)	104.7(1)
CO₂-2ⁱPr^[a]	[257]	1.536(5)	1.336(3)	1.336(3)	108.0(3)

[a] olefinische C-Atome methylsubstituiert.

³³ Typische Werte sind: d(B-C_{sp3}) ~ 1.597 Å^[253]; d(C_{sp3}-C_{sp2}) ~ 1.46 Å^[253]. Es existiert ein Ph₂Be-NHC-Komplex, indem die Bindungslänge d(Be-C) = 1.787(4)/1.807(4) Å beträgt.^[254]

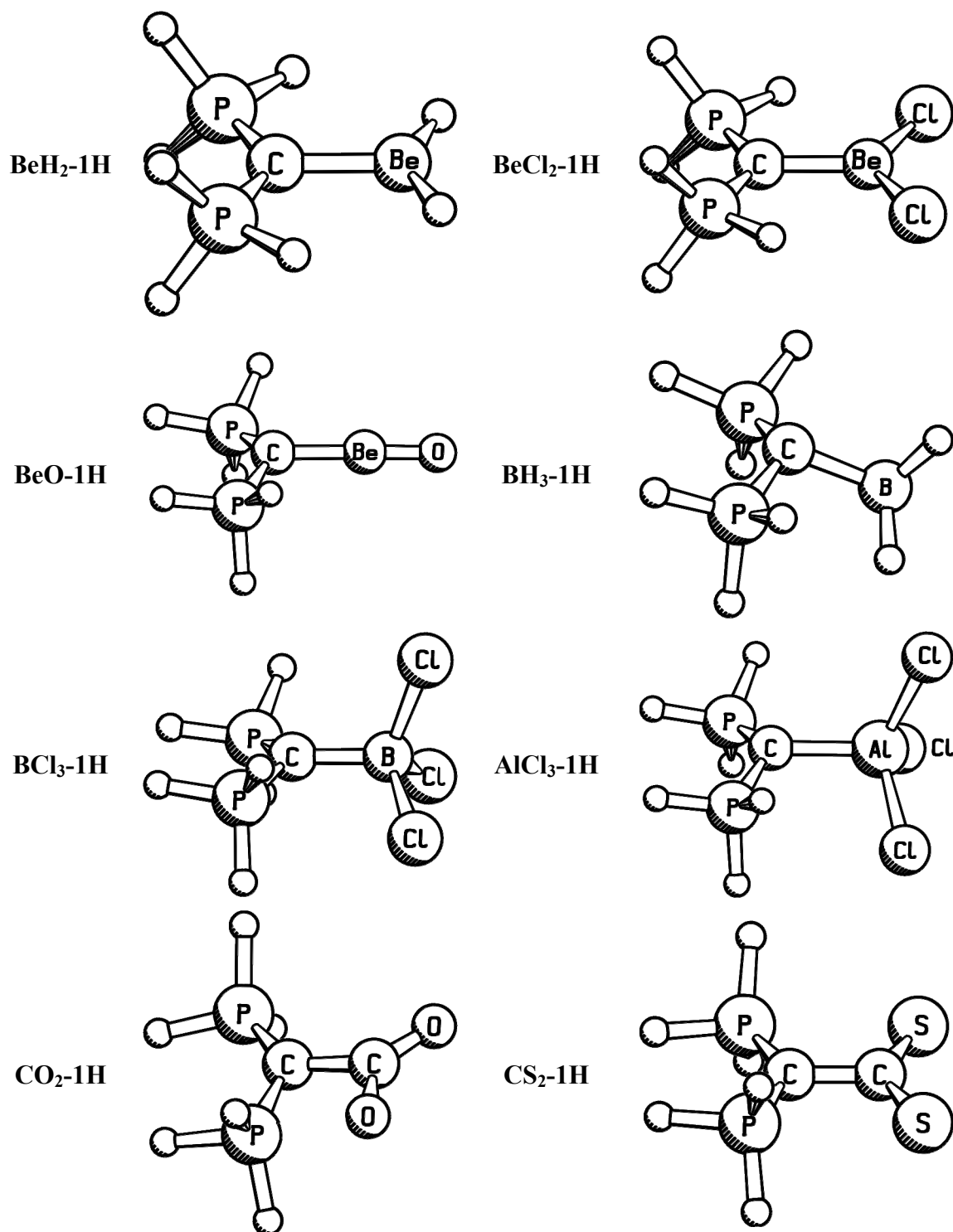


Abbildung 13 Geometrien (BPI) der Mono-Addukte **LS-1H**. Alle Komplexe wurden im Singulett-Zustand ohne Symmetrievorgaben berechnet.

Ungewöhnlich ist der relativ große Abstand in den BR_3 -Addukten, der jedoch durch die experimentell bestimmte Struktur von **BH₃-1Ph** (siehe Tabelle 28) bestätigt wird. Für die Lewis-Säuren mit gleichem Zentralatom gibt es einen einheitlichen Trend der Bindungslänge C-LS: **BeH₂-1R** > **BeCl-1R₂** > **BeO-1R** und **BH₃-1R** > **BCl₃-1R**, sowie **CO₂-1R** > **CS₂-1R**.

Betrachtet man den C-P-Abstand so fällt auf, dass manche Addukte unsymmetrische P-C-P-Einheiten aufweisen. Besonders zeichnen sich hier die CX_2 -Addukte aus, von denen das **CO₂-1H** genauer diskutiert sei, da hier der Unterschied mehr als 5 pm beträgt. In diesem Molekül (Abb. 13) zeigt sich eine direkte Wechselwirkung der einsamen Elektronenpaare am Sauerstoffatom mit den $\sigma^*(\text{P-H})$ -Bindungen. Daraus resultiert eine Verlängerung der entsprechenden P-H-Bindung um etwa 5 pm und eine weniger stark ausgeprägte negative Hyperkonjugation mit dem Zentralatom. Letzterer Effekt ist dann für die beobachtete Bindungsverlängerung verantwortlich. Diese Geometrieverzerrung ist ein Hinweis auf die experimentell beobachtete Wittig-Reaktivität der Carbodiphosphorane,^[26] die letztlich zur Ausbildung der Produkte $\text{R}_3\text{P=O}$ und $\text{R}_3\text{P=C=C=O}$ führt.

Abgesehen von dieser Besonderheit sind die C-P-Bindungslängen denen der H^+ -Addukte ähnlich. Wie in jenen wird eine Verlängerung der Bindung gegenüber dem freien CDP beobachtet, die durch einen Verlust an Ladungsdonierung aus den einsamen Elektronenpaaren erklärt werden kann. Allerdings ist dieser Effekt meist schwächer als bei den protonierten CDPs, was an einem geringeren Ladungsabzug durch die Lewis-Säuren im Vergleich zum Proton liegt. Ausnahme von dieser Regel sind wiederum die CX_2 -Addukte aus oben genannten Gründen. Die diffuseren Orbitale der Schwefelatome in den CS_2 -Addukten können gar mit beiden $\sigma^*(\text{P-R})$ -Bindungen in der Ebene wechselwirken und so die entsprechenden Bindungen verlängern wie der Laplacian³⁴ von **CS₂-1H** in Abbildung 14 zeigt.

Der zentrale Bindungswinkel zeigt für **LS-1Me** und **LS-1Ph** meist etwas kleinere Werte als im freien Carbodiphosphoran und nähert sich dem Idealwert eines sp^2 -hybridisierten C-Atoms an. Bei **LS-1H** bleibt der Winkel nahezu unverändert.

³⁴ Die zweite Ableitung der Elektronendichte nach den Kernkoordinaten ($\nabla^2\rho(r)$) wird im Folgenden kurz Laplacian genannt.

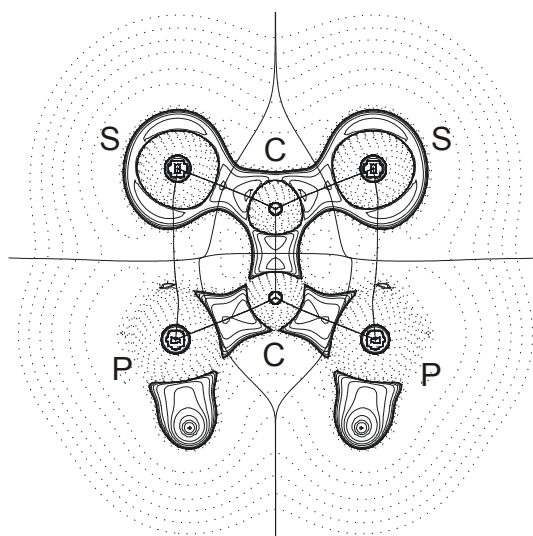


Abbildung 14 Darstellung des Laplacians aus der AIM-Analyse (BP11) von $\text{CS}_2\text{-1H}$. Der Schnitt erfolgte dabei durch die SCCP-Ebene der Verbindung.

Die Ausnahme bilden auch hier die CX_2 -Addukte. Für einige Mono-Addukte zeigen sich Abweichungen von der Planarität am zentralen Kohlenstoff-Atom (siehe $\text{BH}_3\text{-1H}$ in Abb. 13). Dieser Effekt ist im Stammsystem größer als in LS-1Me und LS-1Ph .

Die Bindungsparameter der Di-Addukte $(\text{LS})_2\text{-1R}$ zeigt Tabelle 29. Auch hier sind die optimierten Geometrien des Stammsystems $(\text{LS})_2\text{-1H}$ in Abbildung 15 gezeigt. Der Abstand vom Zentralatom zu den Addukt-molekülen $d(\text{C-LS})$ wächst für alle untersuchten Moleküle im Vergleich zu den Mono-Addukten um etwa 0.5 \AA an und zum Teil sind die beiden Lewis-Säure-Moleküle nicht gleich stark gebunden (angezeigt durch zwei Werte für $d(\text{C-LS})$). Weiterhin zeigt sich kein einheitlicher Einfluss des Substituenten in 1R auf den Bindungsabstand. Innerhalb der Addukte mit gleichem Zentralatom zeigen sich ähnliche Trends wie bei den Mono-Addukten: $\text{BeH}_2\text{-1R} > \text{BeCl}_2\text{-1R} > \text{BeO-1R}$ sowie $\text{CO}_2\text{-1R} > \text{CS}_2\text{-1R}$. Die stark unterschiedlichen Bindungslängen in den BeR_2 -Addukten von 1Me und 1Ph werden durch eine Anordnung verursacht, in der ein BeR_2 -Molekül als Donor gegenüber dem zweiten wirkt.

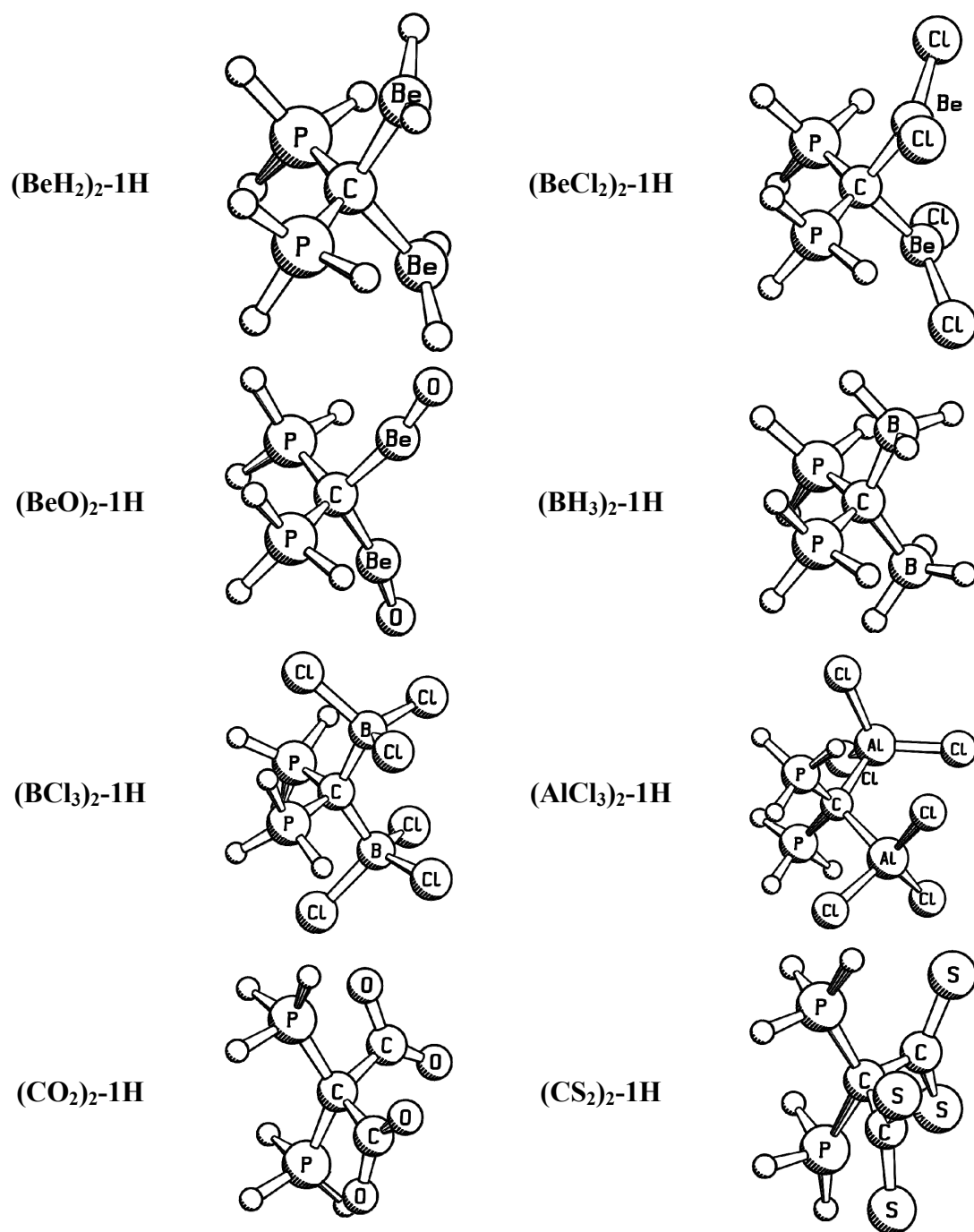
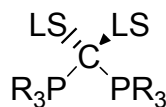


Abbildung 15 Geometrien (BPI) der Di-Addukte (LS)₂-1H. Alle Komplexe wurden im Singulett-Zustand ohne Symmetrievorgaben berechnet.

Dies führt zu einer Struktur, die entfernt an das kettenförmige kristalline BeCl₂ erinnert.³⁵

³⁵ In den (BeH₂)₂-Addukten kann man dies als 2e3c-Bindung auffassen.

Tabelle 29 Bindungsparameter (BPI) der Di-Addukte der Carbodiphosphorane **(LS)₂-1R**. Abstände sind in Å, Winkel in Grad gegeben.



LS	d(LS-C)			d(C-P)			<(PCP)		
	(LS) ₂ -1H	(LS) ₂ -1Me	(LS) ₂ -1Ph	(LS) ₂ -1H	(LS) ₂ -1Me	(LS) ₂ -1Ph	(LS) ₂ -1H	(LS) ₂ -1Me	(LS) ₂ -1Ph
[a]	-	-	-	1.665	1.656	1.662	123.6	134.3	135.0
BeH ₂	1.841	1.812/1.969	1.826/1.922	1.732	1.731	1.744/1.759	127.4	125.4	126.5
BeCl ₂	1.828	1.792/1.907	1.814/1.982	1.755	1.768	1.789/1.797	121.0	121.1	122.0
BeO	1.739	1.737	1.732	1.752	1.777	1.792	121.6	123.5	122.8
BH ₃	1.698	1.706	1.730	1.753	1.788	1.810	120.1	117.6	119.2
BCl ₃	1.699	1.736	1.740/1.767	1.821	1.879	1.991	113.4	110.5	111.9
AlCl ₃	2.108/2.121	2.130	2.219	1.773	1.816	1.867/1.872	114.7	113.7	114.2
CO ₂	1.589/1.593	1.600	1.564/1.657 ^[b]	1.796/1.806	1.862	1.870/1.899	127.9	125.4	123.6
CS ₂	1.529	1.547	1.532	1.852/2.016	1.937/1.944	1.995/2.108	127.4	113.4	120.1

[a] Werte für die freien CDPs.

[b] Optimierung mit vollem def-SVP-Basissatz auf für Phenylringe. Mit BPI erfolgt Dissoziation.

Der C-P-Abstand nimmt in den Di-Addukten um weitere 0.5-1.0 Å zu und entspricht damit dem Erwartungswert für eine C-P-Einfachbindung.³⁶ Wie in den Mono-Addukten ist die Bindungsverlängerung gewöhnlich nicht so stark wie für die protonierten CDPs. Einige Addukte, die starke Wechselwirkungen zwischen Lewis-Säure und dem Phosphan-Fragment aufweisen, zeigen sehr lange C-P-Abstände (siehe **CS₂-1R**).

Für die PCP-Winkel wird in Fortsetzung der oben diskutierten Trends eine weitere Abnahme beobachtet. Einige Addukte zeigen Werte nahe dem idealen Tetraederwinkel.

Für die analogen C(0)-Verbindungen und die NHCs wurden die Boran-Addukte sowie das CO₂-Mono-Addukt³⁷ berechnet, deren Parameter in Tabelle 30 gezeigt sind. Ein Blick auf Tabelle 28 zeigt die gute Übereinstimmung mit den vorhandenen experimentellen Daten der NHC-Komplexe, insbesondere in Anbetracht der unterschiedlichen Reste am NHC-Ring. Für diese Untersuchung wurde **2Ad** als zweites NHC-Molekül eingesetzt, da es die höchste Protonenaffinität zeigte.

³⁶ $d(C_{sp^3}-P_{4-fach\ koordiniert}) \sim 1.800$.^[253]

³⁷ Der Versuch, ein Di-Addukt des CO₂ zu berechnen, führte in allen Fällen zur Dissoziation im Zuge der Optimierung.

Tabelle 30 Bindungsparameter (BPI) der BH₃- und CO₂-Addukte der weiteren Kohlenstoff(0)-Verbindungen und der NHCs. Abstände sind in Å, Winkel in Grad gegeben.

	d(LS-C)			∠ ^[a]	d(C-L)			∠ ^[a]	<(LCL)		
	BH ₃	CO ₂	(BH ₃) ₂		BH ₃	CO ₂	(BH ₃) ₂		BH ₃	CO ₂	(BH ₃) ₂
2H	1.587	1.556	[b]	1.375	1.364	1.345	[b]	100.1	103.3	106.4	[b]
2Ad	1.618	1.567	[b]	1.373	1.384	1.367	[b]	102.9	104.9	107.4	[b]
3H	1.640	[c]	1.687/1.717	1.369	1.397	[c]	1.468/1.474	126.6	121.1	[c]	114.0
3Me	1.665	1.588	1.732	1.368	1.413/1.418	1.419	1.471	132.3	117.8	120.3	112.2
4Me	1.654	1.609	1.769	1.340	1.417/1.426	1.417	1.468	179.8	117.9	122.7	114.9
5	1.812	[d]	1.917	1.290	1.331	[d]	1.349	180.0	130.6	[d]	127.8

[a] Werte für die freien Moleküle.

[b] Ein BH₃-Molekül dissoziiert während der Optimierung und formt eine B₂H₆-Spezies die am NHC η¹-Koordination zeigt (Abbildung 16).

[c] Deprotonierung beider NHC-Ringe unter Bildung eines geminalen Diols.

[d] Während der Optimierung erfolgt Dissoziation des CO₂-Moleküls.

Die Betrachtung der Mono-Addukte zeigt, dass für die Parameter d(C-L) und <(LCL) die gleichen Trends wie bei (H⁺)-A gefunden werden. Dass **2Ad** längere Abstände zum Liganden aufweist, liegt wohl an sterischen Gründe. In Übereinstimmung mit der relativ geringen Protonenaffinität zeigt **5** die bei weitem längste Bindung zu BH₃ und gar Dissoziation des CO₂-Adduktes.

In CO₂-**3H** tritt intramolekulare Protonenwanderung auf, sodass diese Werte nicht aufgeführt sind. Im Vergleich zu den CDP-Addukten zeigen die BH₃-Addukte deutlich kürzere Bindungslängen, insbesondere für die NHCs. Die CO₂-Komplexe hingegen werden mit erheblich kleineren Abständen berechnet, was wohl unter anderem auf die fehlende Wechselwirkung mit den σ*(L-R)-Orbitalen zurückgeführt werden kann.

Der interessanteste Befund zeigt sich bei der Berechnung der Di-Addukte der Lewis-Säure BH₃: Während alle C(0)-Verbindungen dieses Addukt ausbilden, wenn auch mit teils deutlich größeren C-LS-Bindungslängen (siehe (BH₃)₂-**5**), ist es den untersuchten NHCs nicht möglich, ein zweites Lewis-Säure-Molekül zu binden. Im Zuge der Optimierung erfolgt die Dissoziation eines BH₃-Moleküls unter Ausbildung einer η¹-koordinierten B₂H₆-Spezies (Abbildung 16), selbst für den starken σ-Donor **2Ad**.³⁸ Diese Beobachtung stützt die Leitthese dieser Arbeit.

³⁸ Auch eine Optimierung auf MPI-Niveau zeigte für (BH₃)₂-**2H** das gleiche Verhalten.

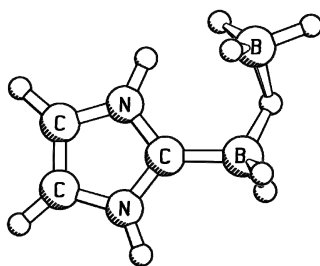


Abbildung 16 Optimierte Struktur des Di-Adduktes von BH_3 an **2H**.

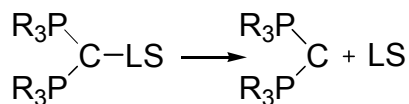
5.4.3 Dissoziationsenergien

Im nun folgenden Abschnitt werden die Dissoziationsenergien der untersuchten Addukte diskutiert. Dabei wird zwischen elektronischen (D_e) und um Nullpunktsschwingungsenergie und thermische Effekte korrigierten (D_0^{298}) Energien unterschieden, um insbesondere den entropischen Einfluss auf die untersuchten Größen herauszustellen. In der hier verwendeten Vorzeichenkonvention zeigen positive Energiewerte stabile Komplexe an.

Wie bei den Geometrien sollen zunächst die Dissoziationsenergien der Mono-Addukte der Carbodiphosphorane diskutiert werden, die in Tabelle 31 zusammengefasst sind.

Da D_e und D_0^{298} für diesen Datensatz die gleichen Trends zeigen, kann die entsprechende Diskussion auf Basis der D_e -Werte erfolgen. Alle drei Substituenten R zeigen den gleichen Verlauf für die Bindungsstärke der Lewis-Säuren in **LS-1R**: **BeO** \gg **AlCl₃** $>$ **BeCl₂** \sim **BCl₃** $>$ **BH₃** $>$ **BeH₂** $>$ **CS₂** $>$ **CO₂**. **1Me** und **1Ph** zeigen recht ähnliche absolute Dissoziationsenergien mit Ausnahme der Addukte mit **BeH₂**. Das Stammsystem **1H** bindet die Lewis-Säuren etwas schwächer.

Tabelle 31 Dissoziationsenergien (D_e , MP/II) und Dissoziationsenergien unter Berücksichtigung der Nullpunktsschwingungsenergie und thermischer Korrekturen (D_0^{298}) für die Mono-Addukte der Carbodiphosphorane **LS-1R**. Energien sind in kcal/mol gegeben.



LS =	BeH ₂	BeCl ₂	BeO	BH ₃	BCl ₃	AlCl ₃	CO ₂	CS ₂
1H	35.5 (25.2)	48.2 (38.5)	74.4 (62.6)	42.8 (29.3)	48.2 (33.9)	58.7 (44.0)	15.7 (3.3)	31.3 (18.2)
1Me	43.4 (31.2)	56.1 (43.6)	87.1 (75.0)	49.1 (34.0)	54.1 (36.4)	68.6 (51.0)	17.6 (3.8)	26.7 (12.1)
1Ph	34.6 (23.1)	54.4 (42.6)	87.8 (74.9)	44.2 (27.5)	54.9 (35.9)	68.9 (50.9)	12.0 (−1.7)	28.2 (13.6)

Diese Beobachtungen sind in Übereinstimmung mit dem Trend der Protonenaffinitäten (**1H** < **1Me** ~ **1Ph**). Verglichen mit Literaturwerten^[233] zeigen beispielsweise die AlCl₃-, BCl₃- und BH₃-Lewis-Säuren höhere Dissoziationsenergien als gegenüber dem in jener Studie stärksten Donor NMe₃.³⁹ Der Rückgriff auf das HSAB-Prinzip zeigt, dass die Carbodiphosphorane stabilere Addukte mit harten Lewis-Säuren bilden, mit Ausnahme der CX₂-Addukte.

Es zeigte sich keine gute Korrelation der Energien mit den Abständen d(C-LS) mit Ausnahme der Addukte der Beryllium-Lewis-Säuren (Abbildung 17). Dass für diese Beobachtung insbesondere die Präparationsenergie der Fragmente verantwortlich ist, wird später in diesem Kapitel gezeigt.

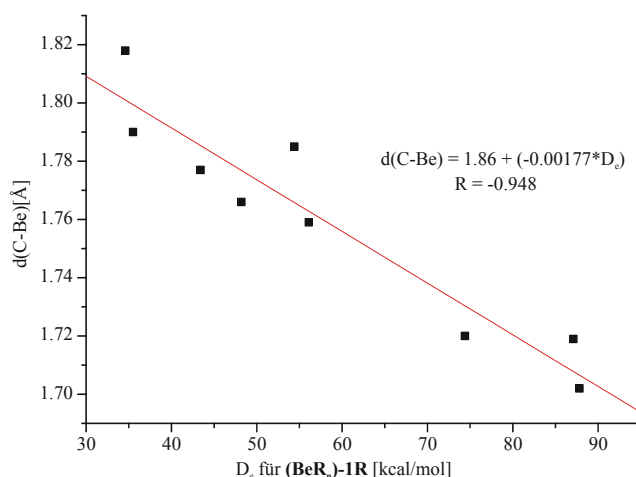


Abbildung 17 Korrelation der Dissoziationsenergie (D_e) mit der Bindungslänge $d(\text{C-Be})$ für die Mono-Addukte der Beryllium-Lewis-Säuren **BeH₂**, **BeCl₂** und **BeO** mit **1R**.

Der negative D_0^{298} -Wert für **CO₂-1Ph** bedarf eines Kommentars, da diese Verbindung synthetisiert und daher offensichtlich in der kondensierten Phase stabil ist.^[35] Die ungenaue Begründung des „Packungseffektes“ lässt sich durch eine Berechnung der Dissoziationsenergie unter Zuhilfenahme von Lösungsmittelmodellen zumindest ansatzweise in Zahlen fassen. Beispielrechnungen (BPI) mit verschiedenen Kontinuumsmodellen (C-PCM, COSMO) und dem experimentell verwendeten Lösungsmittel Dichlormethan ($\epsilon = 8.93$) ergaben eine Erhöhung von D_0^{298} um etwa 12 kcal/mol. Dies deutet auf eine starke Stabilisierung des Adduktes selbst in wenig

³⁹ MP2/TZ2P-Werte: $D_e(\text{Cl}_3\text{Al-NMe}_3) = 49.5$ kcal/mol; $D_e(\text{Cl}_3\text{B-NMe}_3) = 41.3$ kcal/mol und $D_e(\text{H}_3\text{B-NMe}_3) = 43.6$ kcal/mol.

polaren Solventien hin. Die relativ geringe Stabilität von **CO₂-1Ph** wird experimentell belegt durch langsame Verwitterung (vermutlich CO₂-Verlust) des entsprechenden Kristalls und hohe Reaktivität dieser Verbindung in Lösung.

Als Anregung für Experimentatoren mag dienen, dass neben den bereits synthetisierten CX₂-, BR₃- und AlX₃-Addukten auch die Beryllium-Lewis-Säuren sehr stabile Addukte mit den Carbodiphosphoranen bilden sollten.⁴⁰ Die entsprechenden Ansätze von Prof. Petz zur Synthese von **BeCl₂-1Ph** führten bislang nicht zu einem charakterisierbaren Produkt, obwohl die Spezies in Lösung vermutet wird.^[258] Ein Grund für die experimentellen Probleme liegt wohl in der hohen Protonenaffinität des Zielmoleküls, die mit 254.0 kcal/mol berechnet wird und damit die ausgeprägte Basizität der Carbodiphosphoran-Mono-Addukte belegt.

Diese Beobachtung ist in Einklang mit der Stärke der Bindung eines zweiten Lewis-Säure-Moleküls an die Carbodiphosphorane (Tabelle 32). Keine dieser Verbindungen wurde jedoch bis dato *in vitro* charakterisiert. Verglichen mit den Mono-Addukten sind die Trends wesentlich uneinheitlicher. Die Abfolge der Dissoziationsenergien für die **1H**-Addukte ist: **BeO** > **BH₃** > **AlCl₃** > **BeCl₂** > **BCl₃** > **BeH₂** > **CS₂** > **CO₂**. Mit Ausnahme des Paares AlCl₃/BeCl₂ gilt dieser Trend auch für D₀²⁹⁸. Der deutlichste

Tabelle 32 Dissoziationsenergien (D_e, MP/II) und Dissoziationsenergien unter Berücksichtigung der Nullpunktsschwingungsenergie und thermischer Korrekturen (D₀²⁹⁸) für die Di-Addukte der Carbodiphosphorane (**LS**)₂-**1R**. Alle Energien sind in kcal/mol gegeben.

LS =	BeH ₂	BeCl ₂	BeO	BH ₃	BCl ₃	AlCl ₃	CO ₂	CS ₂
1H	26.7 (15.9)	34.0 (24.7)	58.5 (47.1)	40.6 (25.5)	31.0 (14.8)	37.6 (23.1)	-10.7 (-23.1)	-6.2 (-17.4)
1Me	34.3 (23.0)	39.5 (28.8)	77.5 (64.3)	44.9 (28.4)	26.3 (9.6)	43.9 (27.0)	-7.8 (-18.6)	-3.2 (-14.0)
1Ph	38.0 (23.1)	31.5 (18.5)	81.1 (80.7)	33.2 (15.8)	-15.6 (-32.7)	14.3 (-3.9)	-5.7 (-23.6)	-18.4 (-30.8)

⁴⁰ Dieser Hinweis sei in vollem Bewusstsein um die Giftigkeit aller Beryllium-Verbindungen dennoch erlaubt, da in der wenig entwickelten Chemie des Elementes Be noch viele interessante Entdeckungen verborgen sind.

Unterschied zum Trend für **LS-1H** besteht in der hohen Bindungsstärke in **(BH₃)₂-1H**, in dem das zweite Addukt-Molekül ähnlich stark gebunden ist wie das erste. Keine der anderen Lewis-Säuren zeigt diesen Trend. Dieses Verhalten zeigt sich noch etwas schwächer bei **(BH₃)₂-1Me** und **(BH₃)₂-1Ph**. Diese Beobachtung zeigt, dass für die zweite Dissoziationsenergie das HSAB-Prinzip nur noch eingeschränkt für die Vorhersage der Bindungspräferenzen anwendbar ist.

Für die voluminöseren CDPs sind vor allen Dingen zwei Beobachtungen herauszustellen: (i) der Einfluss des entropischen Effektes auf den Trend der Dissoziationsenergien nimmt zu und (ii) die Bindungsstärke größerer Lewis-Säuren (BCl₃, AlCl₃, CS₂) nimmt tendenziell ab. Der entropische Effekt⁴¹ zeigt sich gut beim Vergleich der BH₃- und BeCl₂-Addukte. Während Erstere Korrekturterme von 15 - 18 kcal/mol (Differenz D_e – D₀²⁹⁸) aufweisen, zeigen Letztere Werte um 10 - 13 kcal/mol, was für **1Me** und **1Ph** zur Trendumkehr führt. Der zweite Punkt zeigt sich deutlich in der sehr schwachen Bindung des **(BCl₃)₂-1Ph** und **(AlCl₃)₂-1Ph** oder auch im Vergleich der CO₂/CS₂-Addukte von **1Ph**. Greift man auf den Trend der zweiten Protonenaffinitäten der hier diskutierten Moleküle **((H⁺)-1H << (H⁺)-1Me << (H⁺)-1Ph)** zurück, ergibt sich die Vermutung, dass es sich hierbei um sterische Effekte handelt. Verstärkt wird diese Annahme auch durch die sehr starke Bindung des (kleinen) BeO-Moleküls mit allen Carbodiphosphanen.

Für die stabilen Addukte der C(0)-Verbindungen und der NHCs in der Untersuchung sind die Dissoziationsenergien in Tabelle 33 gezeigt. Um den Vergleich mit den Carbodiphosphanen zu erleichtern, sind diese Werte hier wiederholt. Auch sind die reinen Wechselwirkungsenergien ΔE_{int} ohne Berücksichtigung der Fragmentrelaxierung gegeben. Wie zu erwarten, ist die Korrelation dieser Energien mit dem Bindungsabstand d(C-LS) besser als für D_e. Da dies jedoch nur für die BH₃-Addukte zutrifft und wenig Einblick in die Bindungssituation liefert, sind die entsprechenden Graphen hier nicht aufgeführt. Aufgrund der ähnlichen Trends für D_e und D₀²⁹⁸ seien nur erstere Werte diskutiert, mit einer Ausnahme: Bei ähnlichen Dissoziationsenergien für **BH₃-2H** und

⁴¹ Natürlich sind in diesem Beitrag auch die Nullpunktsschwingungskorrektur und ein enthalpischer Term enthalten. Die Entropieänderung ist jedoch für eine Dissoziationsreaktion der bei weitem dominierende Beitrag.

Tabelle 33 Wechselwirkungsenergien D_{int} , Dissoziationsenergien (D_e) und Dissoziationsenergien unter Berücksichtigung der Nullpunktsschwingungsenergie und thermischer Korrekturen (D_0^{298}) der untersuchten BH_3 - und CO_2 -Addukte. Energiewerte (MPII) sind in kcal/mol gegeben.

A	$\text{BH}_3\text{-A}$			$\text{CO}_2\text{-A}$			$(\text{BH}_3)\text{-A}(\text{BH}_3)$		
	$D_{\text{int}}^{[a]}$	D_e	(D_0^{298})	$D_{\text{int}}^{[a]}$	D_e	(D_0^{298})	$D_{\text{int}}^{[a]}$	D_e	(D_0^{298})
1H	66.8	42.8	(29.3)	104.7	15.7	(3.3)	136.8	40.6	(25.5)
1Me	77.3	49.1	(34.0)	82.9	17.6	(3.8)	158.2	44.9	(28.4)
1Ph	72.6	44.2	(27.5)	97.4	12.0	(− 1.7)	143.3	33.2	(15.8)
2H	78.5	57.3	(43.8)	55.2	10.7	(0.0)		[b]	
2Ad	84.0	54.2	(34.1)	61.5	10.0	(− 2.6)		[b]	
3H	97.0	68.0	(52.1)		[c]		182.4	33.8	(18.8)
3Me	82.8	53.6	(36.1)	77.0	21.9	(7.0)	150.5	34.0	(17.9)
4Me	85.6	39.8	(23.4)	75.2	8.0	(− 6.0)	132.3	17.4	(0.2)
5	23.8	11.0	(3.8)		[d]		38.4	6.6	(− 4.6)

[a] Berechnet als Dissoziationsenergie ohne Relaxierung der Fragmente.

[b] Ein BH_3 -Molekül dissoziiert während der Optimierung und formt eine B_2H_6 -Spezies die am NHC η^1 -Koordination zeigt (Abbildung 16).

[c] Deprotonierung beider NHC-Ringe unter Bildung eines geminalen Diols.

[d] Während der Optimierung erfolgt Dissoziation des CO_2 -Moleküls.

$\text{BH}_3\text{-2Ad}$ zeigen die D_0^{298} -Werte, dass das letztgenannte Molekül bei Raumtemperatur weniger stabil ist.

Die Mono-Addukte beider Lewis-Säuren sind in allen Fällen stabil, auch für die N-heterocyclischen Carbene. Für BH_3 ergibt sich die Abfolge **3H** > **2H** > **2Ad** > **3Me** > **1Me** > **1Ph** > **1H** > **4Me** >> **5**. Bei CO_2 zeigt sich der Trend⁴² **3Me** > **1Me** > **1H** > **1Ph** > **2H** > **2Ad** > **4Me**. Somit weisen die CDCs **3H** und **3Me** die stärksten Bindungen gegenüber Lewis-Säuren auf - in Übereinstimmung mit den Protonenaffinitäten (siehe Kapitel 5.3, Tabelle 25). Das Kohlensuboxid als schwächster Donor ist nur in der Lage BH_3 zu binden, ein CO_2 -Addukt sollte nicht existent sein. Beim Vergleich der CDPs und NHCs zeigt sich, dass Letztere zwar stärkere BH_3 -Addukte bilden, gegenüber der schwachen Lewis-Säure CO_2 jedoch die Carbodiphosphorane höhere D_e -Werte zeigen. Der Vergleich von ΔE_{int} und D_e für **2H** und **2Ad** zeigt, dass es sich bei der stärkeren Bindung von **2H** gegen Lewis-Säuren um einen Relaxierungseffekt handelt, intrinsisch ist **$\text{BH}_3\text{-2Ad}$** stärker gebunden. Die Betrachtung der gleichen Werte für **$\text{BH}_3\text{-3H}$** und

⁴² In dieser Reihe fehlen **3H** und **5** aufgrund von Deprotonierung, beziehungsweise Dissoziation während der Optimierung.

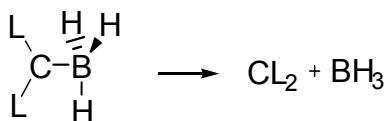
BH₃-3Me hingegen weist eher auf einen sterischen Effekt der Methylgruppen hin, der eine weitere Annäherung des BH₃-Moleküls verhindert, was sich in der längeren C-B-Bindung widerspiegelt. Nach den Daten für die Mono-Addukte zu urteilen, sollten die CDCs die stärksten σ -Donormoleküle sein und die Synthese eines entsprechenden Adduktes ein lohnendes Ziel darstellen.

Die Di-Addukte (**BH₃)₂-A** sind ebenfalls in Tabelle 33 enthalten. Mit Ausnahme der Carbene zeigen alle zweiwertigen Kohlenstoff(0)-Verbindungen eine positive Dissoziationsenergie, selbst das Kohlensuboxid **5**. Der Trend ist hier: **1Me** > **1H** > **3Me** > **3H** > **1Ph** >> **4Me** > **5**. Es zeigt sich, dass im Einklang mit den Werten für die zweite Protonenaffinität die Carbodiphosphorane die stabilsten Di-Addukte mit BH₃ bilden. Doch auch die CDCs zeigen Dissoziationsenergien, die auf synthetisierbare Moleküle hinweisen und weisen teilweise gar höhere ΔE_{int} -Werte als die Carbodiphosphorane auf. Die stärkere Donorfähigkeit von **3Me** überkompensiert hierbei den ungünstigeren sterischen Beitrag verglichen mit **3H**, sodass die D_e -Werte nahezu identisch sind. Die hier gegebenen Energien weisen darauf hin, dass die Carbodiphosphorane von den untersuchten Verbindungen die höchste Vier-Elektronen-Donorfähigkeit aufweisen. Um diese sich aus den Energien ergebenden Hinweise zu überprüfen, wurden Bindungsanalysen durchgeführt.

5.4.4 Bindungsanalyse

Mit Hilfe der Energiedekompositionsanalyse (EDA) wurden die Mono- und Di-Addukte der Stammverbindungen **1H**, **3H**, **5** und **2H** mit BH₃ untersucht. Zunächst erfolgt die Diskussion der Mono-Addukte anhand von Tabelle 34. Die Wechselwirkungsenergie (ΔE_{int}) zeigt den gleichen Trend wie die Dissoziationsenergie (ΔE), auch wenn die Präparationsenergie für BH₃ mit abnehmendem Bindungsabstand $d(\text{C-LS})$ stark zunimmt. Das ausladende CDC **3H** zeigt einen größeren Wert für ΔE_{prep} als **2H**, weist aber dennoch die stärkere Bindung auf. Der Hauptbeitrag zur Bindung erwächst aus der Wechselwirkung der σ -Donororbitale mit dem Akzeptor BH₃, der sich in ΔE_{σ} widerspiegelt. ΔE_{π} ist in allen Fällen recht klein. Diese Orbitalbeiträge machen etwa die Hälfte von ΔE_{int} aus, im Falle des Kohlensuboxid-Adduktes etwas mehr. Insgesamt zeichnet die EDA das erwartete Bild von σ -Donor-/Akzeptor-Komplexen mit hohem elektrostatischem Bindungsanteil.

Tabelle 34 EDA (BPIII) der BH_3 -Addukte **BH₃-A** mit **A** = **1H**, **3H**, **5** und **2H**. Alle Verbindungen wurden unter Symmetriezwang (C_s) optimiert. Energiewerte sind in kcal/mol gegeben, Abstände in Å.



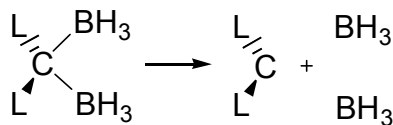
	BH₃-1H	BH₃-3H	BH₃-5	BH₃-2H
ΔE_{int}	– 53.4	– 91.1	– 21.0	– 77.3
ΔE_{Pauli}	112.8	168.3	75.4	160.4
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	– 72.6 (43.7%)	– 127.6 (49.2%)	– 35.8 (37.2%)	– 118.1 (49.7%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	– 93.6 (56.3%)	– 131.7 (50.8%)	– 60.6 (62.8%)	– 119.6 (50.3%)
$\Delta E_{\sigma(a')}^{[b]}$	– 87.8 (93.8%)	– 123.0 (93.4%)	– 57.5 (94.9%)	– 108.3 (90.6%)
$\Delta E_{\pi(a'')}^{[b]}$	– 5.8 (6.2%)	– 8.7 (6.6%)	– 3.1 (5.1%)	– 11.3 (9.4%)
ΔE_{prep}	18.5	29.6	11.9	19.3
$\Delta E_{\text{prep}}(\text{A})$	1.5	5.4	3.9	0.9
$\Delta E_{\text{prep}}(\text{BH}_3)$	17.0	24.2	8.0	18.4
$\Delta E (= -D_e)$	– 34.8	– 61.4	– 9.0	– 57.9
$d(\text{C-B})$	1.709	1.643	1.820	1.582

[a] In Klammern ist der prozentuale Beitrag zur Summe $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$ angegeben.

[b] In Klammern ist der prozentuale Beitrag zu ΔE_{orb} angegeben.

Mehr Aufschlüsse können aus den Daten der Di-Addukte **(BH₃)₂-A** gewonnen werden, deren Analysen in Tabelle 35 zusammengefasst sind. Da für die Analyse die Dissoziation in **A** und ein **(BH₃)₂**-Fragment erfolgte, sind die Werte nicht direkt mit den Energien der Tabellen 32 und 33 vergleichbar. Jedoch zeigt die Summe aus erster und zweiter Dissoziationsenergie den gleichen Trend wie ΔE in der EDA. Die Betrachtung von ΔE_{int} gibt für **3H** die stärkste Wechselwirkung aus - vor **1H**, **2H** und **5**. Die Anteile an der attraktiven Wechselwirkung der Terme ΔE_{elstat} und ΔE_{orb} sind mit denen der Mono-Addukte vergleichbar. Doch nun gibt die Aufspaltung in σ - und π -Bindungsanteile weitere Einsichten: Während alle Moleküle einen klaren σ -Donorbeitrag aufweisen, zeigen nur die zweiwertigen Kohlenstoff(0)-Verbindungen eine starke Beteiligung des π -Orbitals an der Bindung in Form eines hohen $\Delta E_{\pi\perp(b_1)}$ -Terms. Der Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkungsenergie beträgt etwa 50%, während das NHC-Addukt nur etwa 23% zeigt. Dies bestätigt das Bild der Vier-Elektronen-Donoreigenschaften der Carbodiphosphorane und Analoga in Abgrenzung zu den Carbenen.

Tabelle 35 EDA (BPIII) der $(\text{BH}_3)_2$ -Addukte $(\text{BH}_3)_2\text{-A}$ mit $\text{A} = \text{1H}, \text{3H}, \text{5}$ und 2H . Alle Verbindungen wurden unter Symmetriezwang (C_{2v}) optimiert. Energiewerte sind in kcal/mol gegeben, Abstände in Å.



	$(\text{BH}_3)_2\text{-1H}$	$(\text{BH}_3)_2\text{-3H}$	$(\text{BH}_3)_2\text{-5}$	$(\text{BH}_3)_2\text{-2H}^{[a]}$
ΔE_{int}	– 121.7	– 172.8	– 27.9	– 71.8
ΔE_{Pauli}	284.5	342.3	115.6	161.0
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[b]}$	– 185.4 (45.6%)	– 235.2 (45.7%)	– 56.6 (39.4%)	– 112.6 (48.4%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[b]}$	– 220.9 (54.4%)	– 279.9 (54.3%)	– 86.9 (60.6%)	– 120.2 (51.6%)
$\Delta E_{\sigma}(\text{a}_1)^{[c]}$	– 94.6 (42.8%)	– 118.3 (42.2%)	– 37.8 (43.6%)	– 86.6 (72.1%)
$\Delta E_{\delta}(\text{a}_2)^{[c]}$	– 8.1 (3.7%)	– 3.5 (1.3%)	– 5.8 (6.7%)	– 1.9 (1.6%)
$\Delta E_{\pi\perp}(\text{b}_1)^{[b]}$	– 110.0 (49.8%)	– 151.7 (54.2%)	– 41.0 (47.2%)	– 28.0 (23.3%)
$\Delta E_{\pi\parallel}(\text{b}_2)^{[b]}$	– 8.3 (3.7%)	– 6.4 (2.3%)	– 2.2 (2.6%)	– 3.7 (3.1%)
ΔE_{prep}	46.4	86.2	17.6	29.5
$\Delta E_{\text{prep}}(\text{A})$	8.2	37.9	5.6	1.0
$\Delta E_{\text{prep}}(\text{BH}_3)_2$	38.1	48.3	12.0	28.5
$\Delta E (= - D_e)$	– 75.4	– 86.6	– 10.3	– 42.2
$d(\text{C-B})$	1.741	1.693	1.984	1.896

[a] Unter Symmetriezwang kann ein stationärer Punkt gefunden werden.

[b] In Klammern ist der prozentuale Beitrag zur Summe $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$ angegeben.

[c] In Klammern ist der prozentuale Beitrag zu ΔE_{orb} angegeben.

Im direkten Vergleich der beiden Addukte $(\text{BH}_3)_2\text{-1H}$ und $(\text{BH}_3)_2\text{-2H}$ mit Hilfe der AIM-Analyse (Abbildung 18) zeigt sich der Unterschied in den elektronischen Strukturen ebenso. Während das CDP-Addukt zwei Gebiete mit Ladungsanhäufung aufweist ($\nabla^2\rho(r) < 0$, durchgezogene Linien), die zu den beiden BH_3 -Molekülen hin ausgerichtet sind, zeigt das NHC-Addukt nur eine verbreiterte Region mit Ladungsanhäufung. Zudem stellt letztgenannte Struktur nur unter Symmetriezwang einen stationären Punkt dar.⁴³

⁴³ Mit drei imaginären Moden (BPI) und etwa 40 kcal/mol ungünstiger als das energetische Minimum.

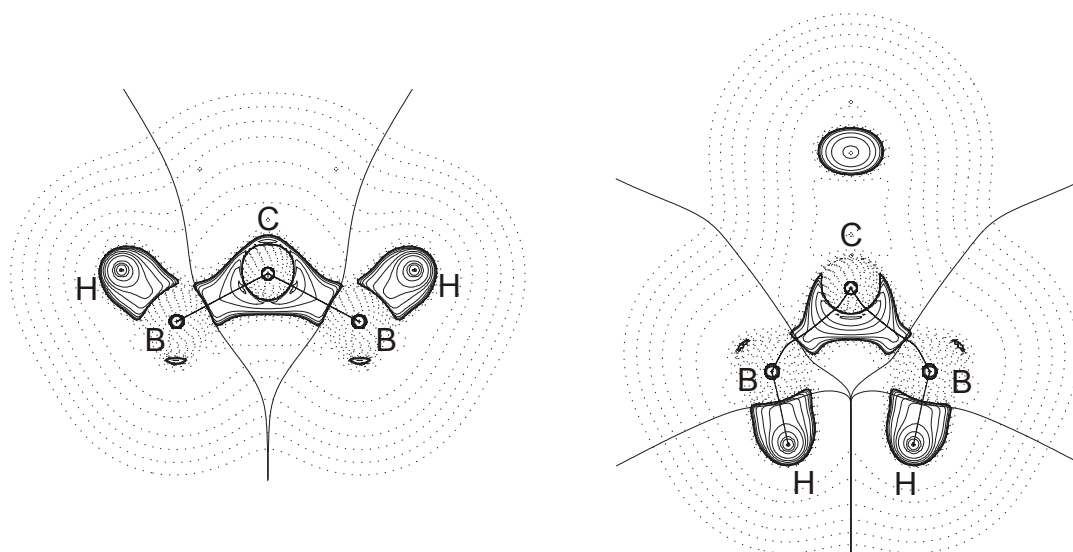


Abbildung 18 Darstellung des Laplacians aus der AIM-Analyse (BP11) von $(\text{BH}_3)_2\text{-1H}$ (links) und $(\text{BH}_3)_2\text{-2H}$ (rechts). Gezeigt ist die BCB-Ebene der Addukte.

Die Berechnungen zeigten demnach an, dass es möglich sein sollte, ein Di-Addukt von Lewis-Säuren der Hauptgruppen an ein Carbodiphosphoran zu synthetisieren. Die entsprechenden Arbeiten von Prof. Petz führten zwar nur zu einem Hinweis auf möglicherweise entstandenes $(\text{BH}_3)_2\text{-1Ph}$, dafür wurde ein ebenso interessantes Molekül gefunden, das als erste reine Hauptgruppen-Verbindung das Kriterium erfüllt, klar beide Elektronenpaare des Carbodiphosphorans in der Bindung einzusetzen. Dieses Addukt sei im folgenden Abschnitt diskutiert.

5.4.5 $[\text{B}_2\text{H}_5]^+\text{-1Ph}$ – Ein Carbodiphosphoran als Vier-Elektronen-Donor

Die Isolierung des unerwarteten Produktes $[\text{B}_2\text{H}_5]^+\text{-1Ph}$ führte zur theoretischen Untersuchung dieses Komplexes und des Modellsystems $[\text{B}_2\text{H}_5]^+\text{-1H}$, deren Bindungsparameter in Tabelle 36 aufgeführt sind. Die berechneten Daten sind in guter Übereinstimmung mit den Parametern aus der Kristallstrukturanalyse, insbesondere angesichts der relativ großen Fehlerbalken für die experimentelle Struktur, die Resultate der geringen Reflexintensität durch kleine Kristalle sind. Die Kristallstruktur von $[\text{B}_2\text{H}_5]^+\text{-1Ph}$ ist in Abbildung 19 dargestellt.

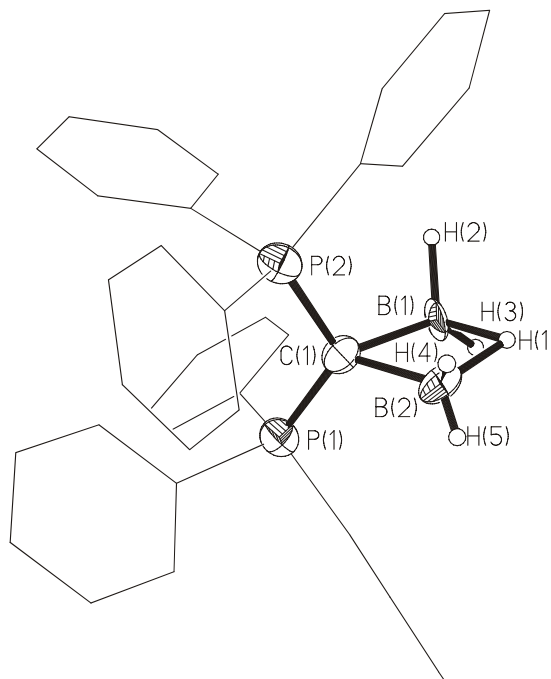


Abbildung 19 Schwingungsellipsoid-Darstellung (30% Wahrscheinlichkeit) der Kristallstruktur der Verbindung $[\text{B}_2\text{H}_5]^+ \cdot 1\text{Ph}$.^[259] Die Phenylringe wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit schematisch dargestellt. Bindungsparameter finden sich in Tabelle 36.

Aus einem anderen Blickwinkel kann die Theorie also eine mäßig genaue Struktur hier verifizieren. Selbst das Modellsystem $[\text{B}_2\text{H}_5]^+ \cdot 1\text{H}$ zeigt eine dem Experiment ähnliche Struktur und kann somit für die Analyse mit Methoden herangezogen werden, für die das Originalsystem zu groß ist.

Wichtige Ergebnisse aus der NBO-Analyse für Modell- und Realsystem sind in Tabelle 37 gegeben. Diese Methode findet die erwartete Lewis-Formel mit einer $2e3c\text{-}(\text{BHB})$ -Bindung, wie sie typisch für Borane ist und hoher Besetzung der C-P und

Tabelle 36 Bindungsparameter (BPI) der $[\text{B}_2\text{H}_5]^+ \cdot 1\text{R}$ Addukte mit R = H, Ph. Abstände sind in Å, Winkel in Grad gegeben.

$[\text{B}_2\text{H}_5]^+ \cdot 1\text{H}$		$[\text{B}_2\text{H}_5]^+ \cdot 1\text{Ph}$		
	BPI	BPI	Exp. ^[a]	Exp. ^[a]
d(B-C)	1.648	1.644 / 1.648	1.67(2)/1.66(3)	1.65(3)/1.68(2)
d(B-B)	1.908	1.877	1.86(4)	1.88(3)
d(B-H _b) ^[b]	1.352	1.348	1.30(18)/1.4(2)	1.30(18)/1.4(2)
d(C-P)	1.766	1.822/1.829	1.79(1)/1.80(1)	1.77(1)/1.83(1)
<(B-C-B)	70.8	69.5	68(2)	69(1)
<(B-H-B)	89.8	88.3	90(10)	90(10)
<(P-C-P)	123.4	124.3	121.1(9)	120.6(8)

[a] Kristallstrukturanalyse mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Gegenion: $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$.^[259]

[b] H_b ist das überbrückende Wasserstoff-Atom.

Tabelle 37 Ergebnisse der NBO-Analyse (BP11) der $[\text{B}_2\text{H}_5]^+-1\text{R}$ Addukte. Alle Werte in e.

	$[\text{B}_2\text{H}_5]^+-1\text{H}$	$[\text{B}_2\text{H}_5]^+-1\text{Ph}$
q(B)	− 0.10	− 0.24/− 0.26
q(C)	− 1.11	− 1.12
q(P)	+ 0.83	+ 1.64/+ 1.66
q(H _b)	+ 0.12	+ 0.18
q(H _{BH2})	+ 0.06	+ 0.04/+ 0.05
q(H _{PH3})	+ 0.07/+ 0.12	-
occ(C-B) ^[a]	1.87	1.87
occ(C-P) ^[a]	1.98	1.96
occ(B-H-B) ^[a,b]	1.98	1.98

[a] Besetzungszahlen wichtiger NBOs.

[b] 2e3c -Bindung

C-B-Einfachbindungen. Die Partialladungen sind im Einklang mit den Werten für Di-Addukte an Carbodiphosphorane. Weitere Erkenntnisse können aus den EDA-Ergebnissen gewonnen werden, die Tabelle 38 zeigt. Der Vergleich zum BH₃-Di-Addukt zeigt klar die Parallelen in der Bindungssituation.

Tabelle 38 EDA (BP11) der Boran-Addukte $[\text{B}_2\text{H}_5]^+-1\text{H}$ und $(\text{BH}_3)_2-1\text{H}$ in die Fragmente **LS** und **1H**. Beide Verbindungen wurden unter Symmetriezwang (C_{2v}) optimiert. Energiewerte sind in kcal/mol gegeben.

	$[\text{B}_2\text{H}_5]^+-1\text{H}$		$(\text{BH}_3)_2-1\text{H}$	
ΔE_{int}	− 222.4		− 121.7	
ΔE_{Pauli}	293.1		284.5	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{\text{[a]}}$	− 209.8	(40.7%)	− 185.4	(45.6%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{\text{[a]}}$	− 305.7	(59.3%)	− 220.9	(54.4%)
$\Delta E_{\sigma}(\text{a}_1)^{\text{[b]}}$	− 192.5	(63.0%)	− 94.6	(42.8%)
$\Delta E_{\delta}(\text{a}_2)^{\text{[b]}}$	− 4.5	(1.5%)	− 8.1	(3.7%)
$\Delta E_{\pi\perp}(\text{b}_1)^{\text{[b]}}$	− 94.8	(31.0%)	− 110.0	(49.8%)
$\Delta E_{\pi\parallel}(\text{b}_2)^{\text{[b]}}$	− 14.0	(4.6%)	− 8.3	(3.7%)
ΔE_{prep}	111.0		46.4	
$\Delta E_{\text{prep}}(\text{LS})$	97.9 ^[c]		38.1	
$\Delta E_{\text{prep}}(\text{1H})$	13.1		8.2	
$\Delta E (= - D_e)$	− 111.4		− 75.4	

[a] In Klammern ist der prozentuale Beitrag zur Summe $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$ angegeben.

[b] In Klammern ist der prozentuale Beitrag zu ΔE_{orb} angegeben.

[c] Minimum ist eine dreifach überbrückte Struktur.

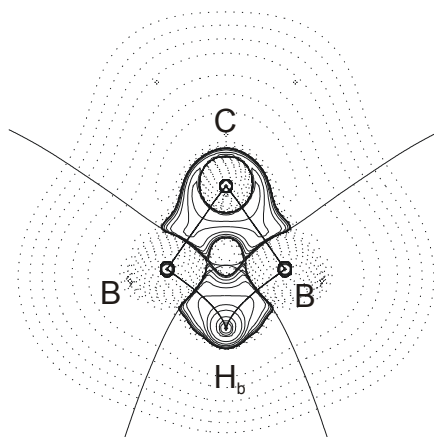


Abbildung 20 Darstellung des Laplacians aus der AIM-Analyse (BP11) von $[\text{B}_2\text{H}_5]^+\cdot 1\text{H}$. Der Schnitt erfolgt durch die BCB-Ebene des Moleküls.

Neben einem sehr hohen Anteil an σ -Bindung steht die signifikante π -Wechselwirkungsenergie als Beleg für die Vier-Elektronen-Donorfähigkeit der Carbodiphosphorane. Trotz der hohen Präparationsenergie für das $[\text{B}_2\text{H}_5]^+$ -Kation ist die Bindung in $[\text{B}_2\text{H}_5]^+\cdot 1\text{H}$ stärker als in $(\text{BH}_3)_2\cdot 1\text{H}$.

Als letzten Beleg für die vorgeschlagene Bindungssituation für dieses Molekül sei die Laplace-Verteilung aus der AIM-Analyse in Abbildung 20 diskutiert. Es zeigt sich eine mit $(\text{BH}_3)_2\cdot 1\text{H}$ vergleichbare Struktur (siehe Abb. 18). Auch im $[\text{B}_2\text{H}_5]^+$ -Addukt weist das CDP zwei Gebiete mit Ladungsanhäufung in Richtung der beiden Boratome auf. Zudem werden kritische Punkte zwischen dem zentralen Kohlenstoffatom und den Boratomen sowie von diesen zum überbrückenden Wasserstoffatom gefunden. Jedoch gibt es keinen kritischen Punkt zwischen den Boratomen selbst, stattdessen wird ein ringkritischer Punkt gefunden.

Zusammengenommen sind sowohl die experimentellen Daten als auch die theoretischen Analysen eindeutig in ihren Belegen, dass $[\text{B}_2\text{H}_5]^+\cdot 1\text{Ph}$ die erste reine Hauptgruppenverbindung eines Carbodiphosphorans ist, in der beide Elektronenpaare desselben für die Bindung eingesetzt werden.

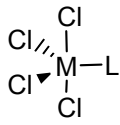
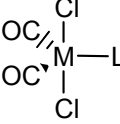
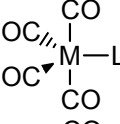
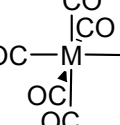
5.4.6 Zusammenfassung

Die Untersuchung der Hauptgruppenaddukte der Carbodiphosphorane, der analogen Kohlenstoff(0)-Verbindungen und der NHCs gibt einen guten Einblick in die unterschiedlichen Bindungseigenschaften dieser Stoffgruppen. Ergänzend zu den Trends der Protonenaffinitäten zeigen die Daten dieses Kapitels die Bindungsstärken zu sterisch anspruchsvolleren, neutralen Akzeptormolekülen. Bei Betrachtung der σ -Donorfähigkeit zeigen die CDCs die stärksten Bindungen, gefolgt von den NHCs und den Carbodiphosphoranen. Kohlensuboxid zeigt hier wie bei den Protonenaffinitäten die schwächsten Bindungen. Dennoch ist die Elektronendichte hoch genug, um ein zweites Lewis-Säure-Molekül zu binden, im Gegensatz zu den N-heterocyclischen Carbenen. Am deutlichsten wird der Vier-Elektronen-Donorcharakter bei den Carbodiphosphoranen, was zur ersten Isolierung eines Hauptgruppenadduktes führte, in dem beide freien Elektronenpaare in die Bindung mit einbezogen werden. Diese durch die Theorie inspirierte Entdeckung lässt die experimentelle Entdeckung weiterer Vertreter der Carbodiphosphoran-Addukte erwarten.

5.5 Übergangsmetallkomplexe der Carbodiphosphorane und N-heterocyclischen Carbene

5.5.1 Einführung

Ein großer Teil des Interesses an der Chemie der Carbodiphosphorane ist verknüpft mit den schon früh festgestellten interessanten Ligandeneigenschaften dieser Substanzklasse, die aus der hohen Basizität und Nukleophilie erwachsen.^[6] Im nun folgenden Abschnitt steht die systematische, bindungstheoretische Untersuchung von elektronenarmen und elektronenreichen Komplexen der Carbodiphosphorane im Vergleich zu entsprechenden Komplexen der N-heterocyclischen Carbene im Vordergrund. Die in diesem Abschnitt diskutierten Komplexe und deren Nomenklatur sind in Abbildung 21 dargestellt.

Kürzel	Strukturformel	Konfiguration (formal)	Zentralatome M
M1-L		d(0)	Ti Zr Hf
M2-L		d(4)	Cr Mo W
M3-L		d(6)	Cr Mo W
M4-L		d(6)	Cr Mo W
M6-L	Cl—M—L	d(10)	Cu Ag Au

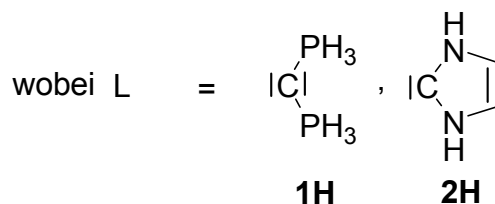


Abbildung 21 Übersicht über die untersuchten Komplexe.

5.5.2 Methodik zur Berechnung der Dissoziationsenergien

Der eigentlichen Diskussion vorgeschaltet sei der Vergleich von BPIII und MPPII-Dissoziationsenergien für die untersuchten Systeme, die in Tabelle 39 zu finden sind.

Da die Dissoziationsenergien, die mit beiden Methoden ermittelt werden, bis zu 69.7 kcal/mol (**W2-2H**) voneinander abweichen, ist hier eine genauere Diskussion nötig. Bei der Betrachtung der Differenzen zwischen MPPII und BPIII zeigt sich, dass in den meisten Fällen eine Differenz von 15 - 20 kcal/mol gefunden wird, wobei die mit MPPII ermittelte Energie immer die betragsmäßig größere ist. Ein Erklärungsansatz könnten Basissatz-Effekte sein, da der BSIE für MPPII auf dieser Stufe sicher größer ist als für BPIII. Die BSSE-Korrekturen wurden berechnet und würden zu 4 - 6 kcal/mol niedrigeren MPPII-Dissoziationsenergien führen.

Doch beide Effekte können die großen Differenzen nicht erschöpfend erklären. Allerdings hat sich in der langjährigen Arbeit im AK Frenking herausgestellt, dass MP2-Berechnungen die Dissoziationsenergien von Metall-Ligand-Bindungen im

Tabelle 39 Dissoziationsenergien D_e der M-L-Bindung in **M-1H**- und **M-2H**-Komplexen auf MPPII-, SCS-MP2 und BPIII-Niveau. Energiewerte sind in kcal/mol gegeben. Alle Komplexe und Fragmente mit Ausnahme der ausgewiesenen zeigen Singulett-Grundzustände.

M	L	1H			2H			
	MPPII	SCS-MP2 ^[a]	BPIII	D1 ^[b]	MPPII	SCS-MP2 ^[a]	BPIII	D1 ^[b]
Ti1	40.2	(37.4)	25.8	0.090	36.1	(32.8)	26.5	0.089
Zr1	49.2	(46.0)	31.8	0.043	46.0	(42.2)	33.5	0.049
Hf1	50.0	(46.8)	32.3	0.036	46.9	(43.1)	34.0	0.046
Cr2^[c]	40.4 ^[d]	(38.5) ^[d]	21.2 ^[d]	0.096	45.5	(38.5)	44.8 ^[d]	0.105
Mo2^[c]	98.1	(90.8)	35.8	0.068	108.7	(99.9)	48.3	0.072
W2^[c]	103.6	(96.5)	38.5	0.066	112.9	(105.1)	47.0 ^[d]	0.067
Cr3	82.7	(70.9)	49.6	0.088	73.2	(63.9)	52.7	0.097
Mo3	68.6	(60.6)	46.3	0.055	64.3	(57.6)	49.9	0.056
W3	78.0	(70.4)	56.0	0.054	71.7	(65.0)	57.5	0.056
Cr4	69.4	(58.1)	37.9	0.101	78.7	(67.4)	52.2	0.088
Mo4	60.8	(52.8)	37.4	0.051	66.5	(59.1)	49.4	0.049
W4	66.0	(58.3)	42.9	0.050	72.5	(65.3)	55.7	0.049
Cu6	61.4	(56.2)	58.5	0.084	68.7	(62.8)	67.9	0.081
Ag6	55.1	(49.9)	45.4	0.048	60.1	(54.4)	53.4	0.048
Au6	81.3	(74.7)	64.1	0.046	91.4	(84.2)	76.3	0.049

[a] Berechnet mit dem Basissatz def2-TZVPP auf BPI-Geometrien.^[197]

[b] D1-Diagnostikterm, der die Güte der MP2-Rechnung anzeigt.^[260]

[c] Triplett-Grundzustand des Fragmentes **M2**.

[d] Triplett-Grundzustand des Komplexes.

Allgemeinen deutlich überschätzen. Dies wird gestützt durch die Betrachtung der MP-II-Werte, die um die von Grimme vorgeschlagene SCS-Korrektur (*spin component scaled*)^[197] ergänzt wurden. Sie führen in allen Fällen zu geringeren Werten für die Dissoziationsenergie der Komplexe und zu einer Annäherung der BP-III und MP-II-Daten. Einzige Ausnahme sind die **Cu6**-Komplexe. Damit bleiben insbesondere die „Ausreißer“ mit mehr als 15 - 20 kcal/mol Differenz in den D_e -Werten als erklärungsbedürftig übrig.

Betrachtet man den D1-Term, der eine Abschätzung über die Zuverlässigkeit einer MP2-Rechnung für ein bestimmtes System darstellt, so zeigt sich, dass für die Komplexe der ersten Übergangsmetallreihe diese Werte am größten, das heißt ungünstigsten sind. Zusammen mit der Erfahrung, dass MP2 für Metalle der vierten Periode aufgrund des meist relativ geringen HOMO-LUMO-Unterschieds häufig schlechte Ergebnisse liefert, sind die BP-III-Werte zu bevorzugen. Die Komplexe **M2-L** und vor allen Dingen die Fragmente $(\text{CO})_2\text{Cl}_2\text{M}$ zeigen durchweg sehr kleine HOMO-LUMO-Unterschiede und sind daher problematisch für MP2-Berechnungen. Allein für die Komplexe **Cu6-L** und **Ag6-L** zeigen sich relativ ähnliche D_e -Werte für beide Methoden. Da es sich um d(10)-Systeme handelt, sollte hier MP2 zuverlässig sein. Die Werte für **Au6-L** werden vermutlich auf DFT-Niveau wirklich unterschätzt, da Goldkomplexe für gewöhnlich ebenfalls gut durch MP2 beschrieben werden. Dies ändert jedoch nichts an den Trends innerhalb dieser Gruppe.

Auch wenn nicht alle Zweifel bezüglich der methodischen Probleme ausgeräumt werden können, zeigt sich doch, dass MP2-Rechnungen im Gegensatz zu ihrer Zuverlässigkeit für Hauptgruppenverbindungen bei Übergangsmetallkomplexen begrenzte Genauigkeit aufweisen, selbst unter Berücksichtigung der SCS-Korrektur. Aus diesem Grund werden in diesem und dem folgenden Kapitel ausschließlich BP86-Energien diskutiert.

5.5.3 Geometrien und Energien

Die Geometrien der Komplexe der ersten Übergangsmetallreihe, die zur Analyse herangezogen wurden, mit den wichtigsten Bindungsparametern sind in Abbildung 22 gezeigt. Die Verbindungen der zweiten und dritten Reihe zeigen ähnliche Strukturen und sind daher nicht aufgeführt.

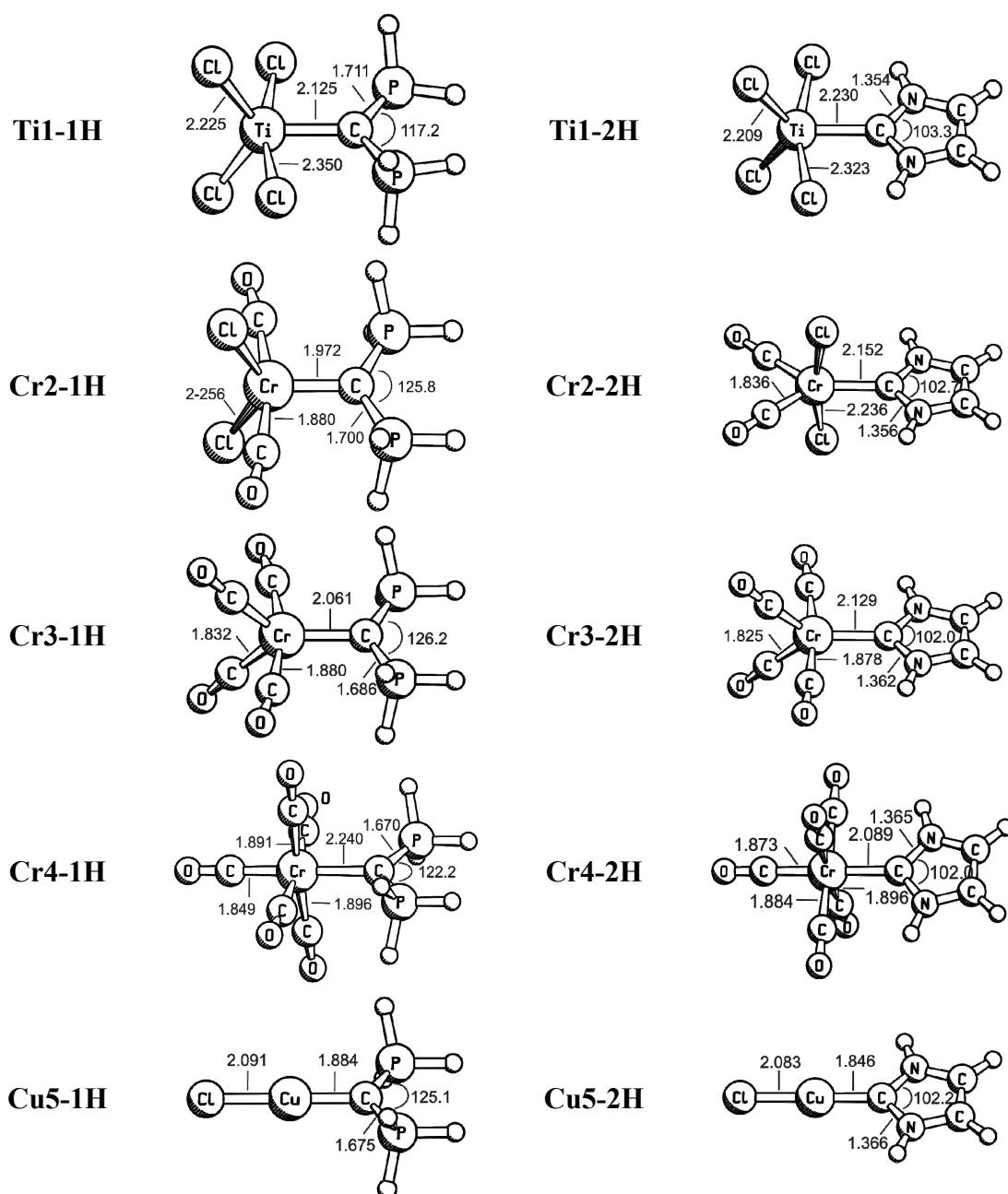


Abbildung 22 Geometrien (BPIII) der Komplexe der ersten Übergangsmetallreihe, die unter C_{2v} -Symmetriezwang erhalten wurden. Abstände sind in Å, Winkel in Grad gegeben. Alle Komplexe wurden im Singulett-Zustand berechnet.

Dissoziationsenergien, Metall-Ligand-Abstände und Charakteristika aller analysierten C_{2v} -Strukturen sind in Tabelle 40 gezeigt. Die hier dargestellten C_{2v} -symmetrischen Strukturen sind überwiegend Minima auf der Potentialhyperfläche oder liegen trotz des Vorhandenseins imaginärer Moden nur energetisch geringfügig höher als die unsymmetrischen Strukturen (Tabelle 40).

Tabelle 40 Dissoziationsenergien (D_e , BPIII) und freie Dissoziationsenergien D_0^{298} der M-L-Bindung in **M-1H**- und **M-2H**-Komplexen zusammen mit Metall-Ligand-Bindungsabständen $d(M-L)$. Energiewerte sind in kcal/mol gegeben, Abstände in Å. Alle Komplexe und Fragmente mit Ausnahme der ausgewiesenen zeigen Singulett-Grundzustände.

M	L	1H					2H				
	D_e	D_0^{298}	$d(M-L)$	$i^{[a]}$	$\Delta E^{[b]}$		D_e	D_0^{298}	$d(M-L)$	$i^{[a]}$	$\Delta E^{[b]}$
Ti1	25.8	10.8	2.125	0	0.0		26.5	12.0	2.230	0	0.0
Zr1	31.8	16.9	2.288	0	0.0		33.5	18.8	2.378	0	0.0
Hf1	32.3	17.5	2.263	0	0.0		34.0	19.3	2.346	0	0.0
Cr2 ^[c]	21.2 ^[d]	28.4	1.972	0	2.3		44.8 ^[d]	30.6	2.091	3	30.7
Mo2 ^[c]	35.8	22.2	2.086	0	0.0		48.3	34.3	2.147	2	22.4
W2 ^[c]	38.5	24.8	2.081	0	0.0		47.0 ^[d]	32.6	2.232	2	16.4
Cr3	49.6	36.5	2.069	1	0.0		52.7	40.2	2.074	2	2.8
Mo3	46.3	34.0	2.236	1	0.0		49.9	38.1	2.224	1	3.7
W3	56.0	43.3	2.200	1	0.0		57.5	45.5	2.213	2	2.3
Cr4	37.9	23.4	2.245	2	0.1		52.2	36.6	2.083	0	0.0
Mo4	37.4	21.0	2.359	2	0.1		49.4	36.5	2.238	0	0.0
W4	42.9	29.6	2.337	2	0.2		55.7	42.7	2.228	0	0.0
Cu6	58.5	47.5	1.889	1	0.1		67.9	56.0	1.846	0	0.0
Ag6	45.4	33.8	2.098	1	0.0		53.4	42.0	2.050	0	0.0
Au6	64.1	52.6	2.046	1	0.1		76.3	64.4	1.978	0	0.0

a) Zahl der imaginären Moden für die C_{2v} -Struktur. Alle Moden sind kleiner als 120 cm^{-1} .

[b] Energieunterschied zwischen dem energetischen Minimum und der analysierten C_{2v} -Struktur.

[c] Triplett-Grundzustand des Fragmentes **M2**.

[d] Triplett-Grundzustand des Komplexes.

Die hier dargestellten C_{2v} -symmetrischen Strukturen sind überwiegend Minima auf der Potentialhyperfläche oder liegen trotz des Vorhandenseins imaginärer Moden nur energetisch geringfügig höher als die unsymmetrischen Strukturen (Tabelle 40). Ausnahmen stellen die Komplexe **M2-2H** und **M3-2H** dar. Für die Tetracarbonylkomplexe **M3-2H** ist eine quadratisch pyramidale Anordnung energetisch etwas günstiger, bei der der NHC-Ligand basal steht. Die gleiche Position nimmt das NHC in den Minima der Komplexe **M2-2H** ein, die ebenfalls quadratisch pyramidal sind, mit einem CO-Liganden in apikaler Stellung. Bei den Pentacarbonylkomplexen **M4-1H** und **M4-2H** wurde die Konformation mit ekliptischer Stellung der Liganden zu den Carbonylgruppen gewählt. Dies ist für nahezu alle Komplexe energetisch günstiger als

die gestaffelte Anordnung,⁴⁴ die in experimentellen Arbeiten zu **M4-2R**-Komplexen gefunden wird.^[261]

Anhand von Tabelle 40 und Abbildung 22 können die Dissoziationsenergien und Metall-Ligand-Abstände der NHC- und CDP-Komplexe diskutiert werden. Für die relativ elektronenarmen Komplexe **M1-L**, **M2-L** und **M3-L** zeigt der CDP-Ligand um bis zu 20 pm kürzere Bindungen, während die NHC-Komplexe mit **M4** und **M5** kleinere Metall-Ligand-Abstände aufweisen. Dieser Bindungslängentrend wird jedoch nicht von den Dissoziationsenergien reflektiert. Im Gegenteil zeigen die **M1-2H**-Komplexe höhere Dissoziationsenergien als die entsprechenden CDP-Verbindungen. Dass diese Trends nicht auf Unterschieden in der intrinsischen Wechselwirkung, sondern auf unterschiedlichen Präparationsenergien beruhen, wird im nächsten Abschnitt gezeigt.

Da die Trends für D_e und D_0 ²⁹⁸ sehr ähnlich sind, seien hier nur die Ersteren diskutiert. Die NHC-Komplexe weisen in allen Fällen höhere Dissoziationsenergien auf und sind zwischen 0.7 kcal/mol (**Ti1-2H**) und 14.4 kcal/mol (**Cr4-2H**) stabiler als die entsprechenden CDP-Komplexe. Es lässt sich kein einheitlicher Trend für die Bindung der Liganden zu den Metall-Fragmenten einer Periode erkennen, doch sind die **M1-L**-Komplexe immer die am schwächsten gebundenen, meist gefolgt von den **M4-L**-Komplexen und die **M6-L**-Komplexe zeigen durchweg hohe Stabilität. Der D_e -Trend für die verschiedenen Übergangsmetallgruppen der einzelnen Reihen ist für beide Liganden vergleichbar: (i) für **M1-L** gilt erste Reihe < zweite Reihe < dritte Reihe, (ii) für **M2-L** zeigt sich, dass die **Cr2-L**-Komplexe schwächer gebunden sind als die **Mo2-L**- und **W2-L**-Komplexe und (iii) für **M3-L**, **M4-L** und **M6-L** gilt zweite Reihe < erste Reihe < dritte Reihe.

Die Daten zeigen demnach, dass **2H** stärkere Bindungen als **1H** zu allen untersuchten Metall-Fragmenten ausbildet, dies jedoch nicht aus dem Metall-Ligand-Abstand abgeleitet werden kann. Außerdem erweisen sich die symmetrischen Strukturen als gut geeignet, um die Bindungssituation zu untersuchen, da sie energetisch sehr nah an den

⁴⁴ Für **Mo4-1H** und **W4-1H** ist die gestaffelte Anordnung etwa 0.3 kcal/mol günstiger. Aus Gründen der Konsistenz wurden dennoch auch diese Komplexe in ekliptischer Konformation analysiert.

jeweiligen Minima liegen. Im folgenden Abschnitt sollen diese Moleküle mit Hilfe der Energiedekompositionsanalyse untersucht werden.

5.5.4 Bindungsanalyse

Den numerischen Ergebnissen der Bindungsanalyse vorgeschaltet sei die Darstellung der wichtigsten Orbitalwechselwirkungen zwischen CDP (Abbildung 23) sowie NHC (Abbildung 24) und einem Metall-Fragment.

Die ersten beiden Einträge sind für beide Liganden gleich und zeigen die $L \rightarrow M$ σ - und π -Donierung an. Der dritte Eintrag umschreibt die $L \leftarrow M$ π_{\perp} -Rückdonierung. Dieser Beitrag wird nur in NHC-Komplexen gefunden. Carbodiphosphorane weisen keine π_{\perp} -Akzeptor-Fähigkeiten auf, da alle entsprechenden Orbitale energetisch zu hoch liegen. Beide Liganden weisen jedoch ein π^* -Orbital auf, das in der Ringebene liegt. Dieses Orbital ist wiederum in der Lage π -Dichte des Metall-Fragmentes aufzunehmen. Diese π_{\parallel} -Rückdonierung $L \leftarrow M$ ist im letzten Eintrag in den Abbildungen 23 und 24 gezeigt. In den meisten Fällen ist der Beitrag aus dieser Wechselwirkung recht klein und als π -Bindungsanteil wird meist nur der π_{\perp} -Anteil diskutiert. Dieser Konvention wird auch in diesem Kapitel gefolgt.

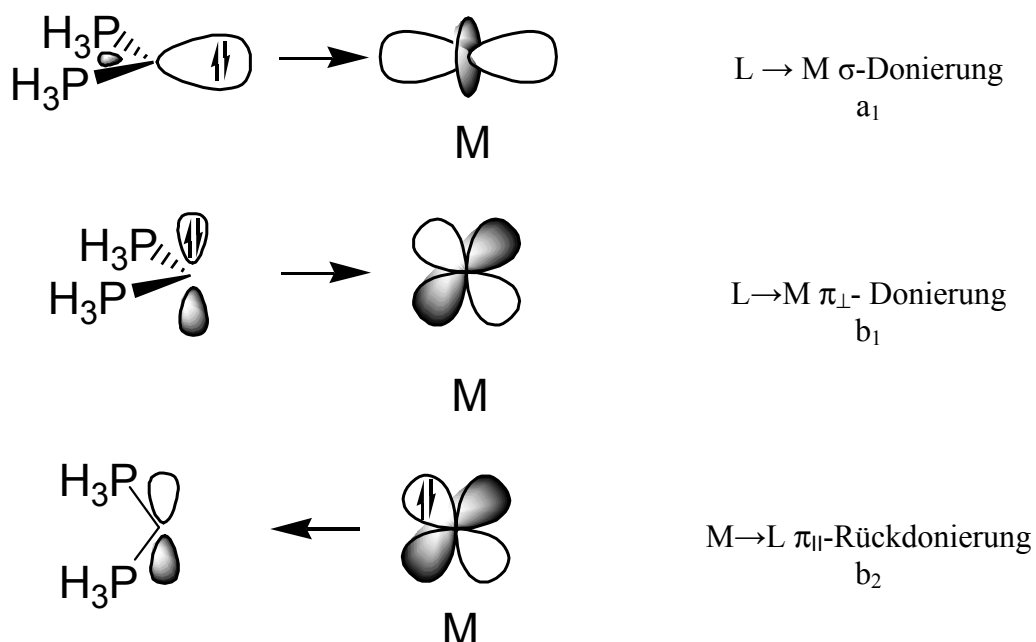


Abbildung 23 Schematische Darstellung der möglichen Orbitalwechselwirkungen (C_{2v} -Symmetrie) zwischen einem Metall-Fragment und einem CDP-Liganden.

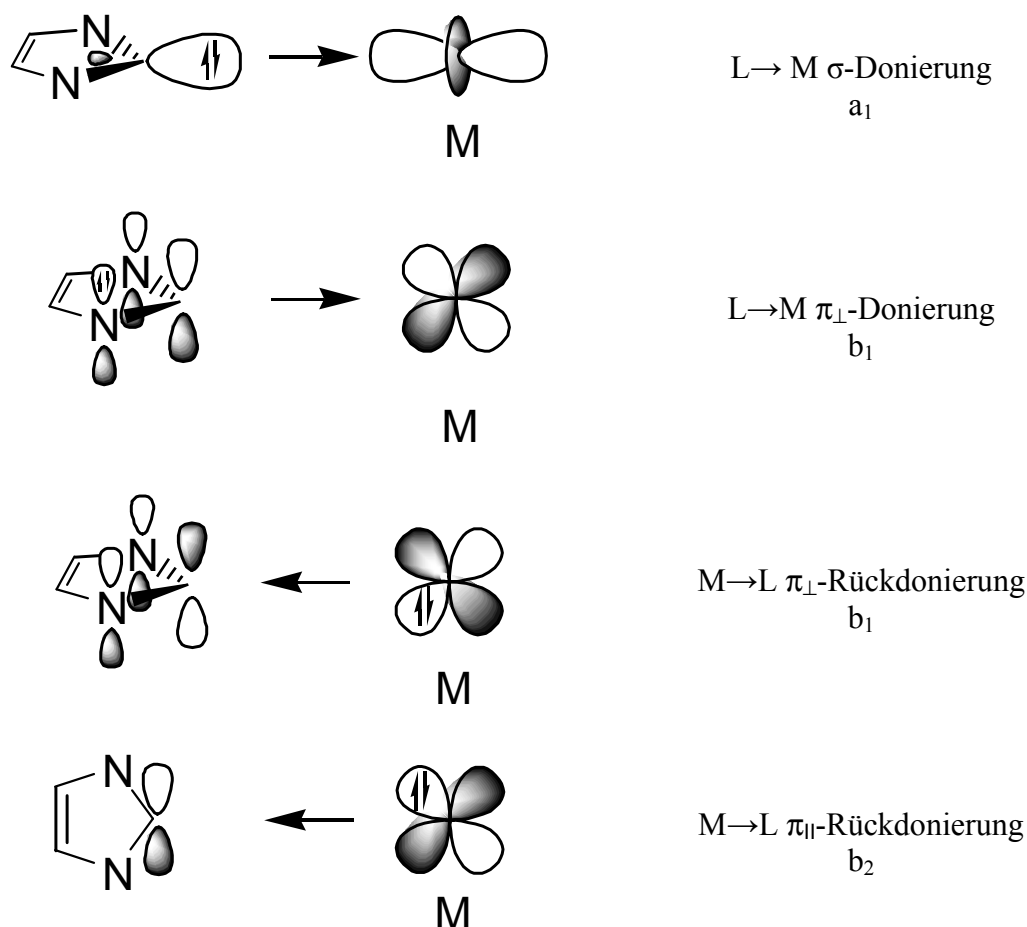


Abbildung 24 Schematische Darstellung der möglichen Orbitalwechselwirkungen (C_{2v} -Symmetrie) zwischen einem Metall-Fragment und einem NHC-Liganden

Alle folgenden EDA-Rechnungen wurden unter Symmetriezwang (C_{2v}) durchgeführt. In dieser Symmetrie ergeben die b_1 -Orbitale den π_{\perp} -Bindungsanteil, während die a_1 -Orbitale σ -Wechselwirkungen ergeben. Der π_{\parallel} -Anteil wird von den b_2 -Orbitalen gegeben.

Die EDA-Ergebnisse der Gruppe-IV-d(0)-Komplexe **M1-1H** und **M1-2H** sind in Tabelle 41 aufgeführt und zeigen, dass die Natur der Bindung für die beiden Liganden einige Unterschiede aufweist. Aus den Werten für ΔE_{int} und ΔE_{prep} ist ersichtlich, dass der letztere Term für die niedrigere Dissoziationsenergie der CDP-Komplexe verantwortlich ist.⁴⁵ Die reine Ligand-Metall-Fragment-Wechselwirkung ist bei **M1-1H**

⁴⁵ Dieser Term ist recht groß, da die Cl_4M -Fragmente einen tetraedrischen Grundzustand aufweisen.

8 - 10 kcal/mol größer, was sich auch in den kürzeren Bindungsabständen widerspiegelt. Der größte Beitrag zu ΔE_{int} ist in allen Fällen der quasiklassische Term ΔE_{elstat} , der rund zwei Drittel der attraktiven Wechselwirkung ausmacht. Allerdings sind die Anteile von ΔE_{orb} bei den CDP-Komplexen mit 36.9 - 41.4% deutlich höher als bei den NHC-Komplexen mit 30.9 - 34.4%. Die Aufspaltung dieses Terms in die Beiträge aus den einzelnen irreduziblen Darstellungen gibt weitere Einblicke in die Bindungssituation. Der dominierende Beitrag ist in allen Fällen $\Delta E_{\sigma}(a_1)$, der aus der σ -Donierung der Liganden erwächst. Er macht bei **M1-2H** etwa 76% und bei **M1-1H** etwa 70% aus. Damit zeigen die CDP-Komplexe höhere π -Beiträge, insbesondere die $\Delta E_{\pi\perp}(b_1)$ -Anteile sind signifikant höher als bei den NHC-Komplexen.

Nähere Betrachtung dieser b_1 -Anteile zeigt, dass es sich - wie für elektronenarme Metall-Fragmente zu erwarten - um $L \rightarrow M$ -Donierung handelt. Hier zeigt sich also die stärkere π -Donorfähigkeit der Carbodiphosphorane im Vergleich zu den N-heterocyclischen Carbenen.

Weitere Beispiele der Bindung von CDP und NHC an elektronenarme Metall-Fragmente stellen die **M2-L**-Komplexe dar, deren EDA-Ergebnisse in Tabelle 42

Tabelle 41 EDA (BPIII) der $\text{Cl}_4\text{M-L}$ -Bindung in den **M1-1H**- und **M1-2H**-Komplexen. Energiewerte sind in kcal/mol gegeben, Abstände in Å.

	Ti1-1H	Zr1-1H	Hf1-1H	Ti1-2H	Zr1-2H	Hf1-2H
ΔE_{int}	-66.5	-64.2	-67.8	-55.5	-55.5	-59.0
ΔE_{Pauli}	168.2	146.5	163.6	115.3	109.7	125.8
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-137.4 (58.6%)	-129.2 (61.3%)	-146.0 (63.1%)	-112.0 (65.6%)	-111.8 (67.7%)	-127.7 (69.1%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-97.2 (41.4%)	-81.4 (38.7%)	-85.4 (36.9%)	-58.8 (34.4%)	-53.4 (32.3%)	-57.0 (30.9%)
$\Delta E_{\sigma}(a_1)^{[b]}$	-67.5 (69.4%)	-56.6 (69.6%)	-60.1 (70.4%)	-44.9 (76.4%)	-40.7 (76.1%)	-43.6 (76.5%)
$\Delta E_{\delta}(a_2)^{[b]}$	-1.7 (1.7%)	-1.3 (1.6%)	-1.2 (1.4%)	-0.9 (1.5%)	-0.8 (1.4%)	-0.7 (1.3%)
$\Delta E_{\pi\perp}(b_1)^{[b]}$	-15.9 (16.3%)	-13.7 (16.8%)	-14.1 (16.5%)	-6.7 (11.3%)	-6.5 (12.1%)	-7.0 (12.4%)
$\Delta E_{\pi\parallel}(b_2)^{[b]}$	-12.2 (12.5%)	-9.8 (12.1%)	-10.0 (11.7%)	-6.4 (10.8%)	-5.5 (10.4%)	-5.6 (9.8%)
ΔE_{prep}	40.7	32.3	35.4	29.0	22.0	24.9
$\Delta E_{\text{prep}}(\mathbf{M1})$	32.1	25.5	28.4	27.2	20.4	23.2
$\Delta E_{\text{prep}}(\mathbf{L})$	8.6	6.9	7.0	1.7	1.6	1.7
$\Delta E (= -D_e)$	-25.8	-31.8	-32.4	-26.5	-33.5	-34.1
$d(\text{M-L})$	2.125	2.288	2.263	2.230	2.378	2.346

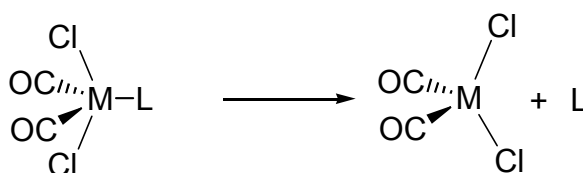
[a] In Klammern ist der prozentuale Beitrag zur Summe $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$ angegeben.

[b] In Klammern ist der prozentuale Beitrag zu ΔE_{orb} angegeben.

gezeigt sind. Eine Problematik bei der Berechnung dieser Komplexe sei nicht unerwähnt. Wie für d(4)-Systeme zu erwarten, sind die Unterschiede zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen in allen Komplexen recht klein. Obwohl in einigen Fällen der *high spin*-Zustand etwas günstiger ist als die *low spin*-Konfiguration werden aus Gründen der Konsistenz nur Singulett-Zustände analysiert. Dies führt teilweise zu sehr hohen Präparationsenergien und großen Unterschieden zwischen den hier berechneten ΔE -Werten und den echten Dissoziationsenergien in Tabelle 40. Dennoch lassen sich einige aufschlussreiche Informationen aus den EDA-Ergebnissen dieser Komplexe extrahieren.

In der hier untersuchten Konformation, in welcher der Ligand in der Ebene der Carbonyl-Liganden liegt, zeigen sich große Unterschiede in der Metall-Ligand-Wechselwirkungsenergie.⁴⁶ Der CDP-Ligand bindet erheblich stärker an die

Tabelle 42 EDA (BPIII) der $(\text{CO})_2\text{Cl}_2\text{M-L}$ -Bindung in den **M2-1H**- und **M2-2H**-Komplexen. Energiewerte sind in kcal/mol gegeben, Abstände in Å.



	Cr2-1H	Mo2-1H	W2-1H	Cr2-2H	Mo2-2H	W2-2H
ΔE_{int}	– 74.5	– 82.6	– 93.6	– 38.1	– 40.6	– 47.5
ΔE_{Pauli}	142.1	160.5	191.1	110.6	102.0	130.6
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	– 129.1 (59.6%)	– 147.7 (60.8%)	– 177.5 (62.4%)	– 105.0 (70.6%)	– 101.4 (71.1%)	– 127.5 (71.6%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	– 87.5 (40.4%)	– 95.3 (39.2%)	– 107.1 (37.6%)	– 43.6 (29.4%)	– 41.2 (28.9%)	– 50.6 (28.4%)
$\Delta E_{\sigma}(\text{a}_1)^{[b]}$	– 52.9 (60.5%)	– 58.7 (61.6%)	– 67.1 (62.7%)	– 36.0 (82.6%)	– 33.6 (81.7%)	– 41.1 (81.1%)
$\Delta E_{\delta}(\text{a}_2)^{[b]}$	– 2.2 (2.5%)	– 2.2 (2.3%)	– 2.1 (2.0%)	– 0.5 (1.2%)	– 0.4 (0.9%)	– 0.4 (0.8%)
$\Delta E_{\pi\text{L}}(\text{b}_1)^{[b]}$	– 19.3 (22.1%)	– 20.5 (21.5%)	– 22.8 (21.3%)	– 5.3 (12.1%)	– 5.4 (13.0%)	– 6.8 (13.3%)
$\Delta E_{\pi\text{L}}(\text{b}_2)^{[b]}$	– 13.1 (15.0%)	– 13.9 (14.6%)	– 15.0 (14.0%)	– 1.8 (4.1%)	– 1.8 (4.4%)	– 2.4 (4.7%)
ΔE_{prep}	55.6	46.8	55.1	23.9	14.7	16.9
$\Delta E_{\text{prep}}(\text{M2})$	50.6	41.4	49.2	23.2	14.1	16.1
$\Delta E_{\text{prep}}(\text{L})$	5.0	5.4	5.9	0.7	0.6	0.7
$\Delta E (= -D_e)$	– 18.9	– 35.8	– 38.5	– 14.1	– 25.9	– 30.6
$d(\text{M-L})$	1.972	2.086	2.081	2.152	2.309	2.272

[a] In Klammern ist der prozentuale Beitrag zur Summe $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$ angegeben.

[b] In Klammern ist der prozentuale Beitrag zu ΔE_{orb} angegeben.

(CO)₂Cl₂M-Fragmente als NHC, was vor allen Dingen durch eine erheblich größere Orbitalwechselwirkung verursacht wird. Sowohl die Absolutwerte als auch der prozentuale Anteil an der attraktiven Wechselwirkung sind in **M2-1H** höher als in **M2-2H**. Dies wird auch durch die erhöhte Pauli-Repulsion ΔE_{Pauli} , die auf den geringeren Bindungsabstand zurückzuführen ist, nicht aufgehoben.

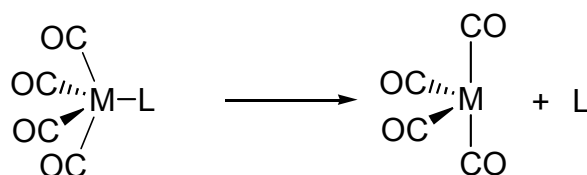
Der größte Teil an ΔE_{orb} ist wie in **M1-L** und allen weiteren Komplexen $\Delta E_{\sigma}(a_1)$, der in **M2-2H** etwa 82% der Orbitalwechselwirkung ausmacht. Für **M2-1H** erwachsen jedoch nur etwa 62% aus $\Delta E_{\sigma}(a_1)$. Der $\Delta E_{\pi\parallel}(b_2)$ -Term, der vor allen Dingen aus der Donierung vom Metall-Fragment in die $\sigma^*(\text{C-P})$ -Orbitale erwächst, ergibt weitere 14 - 15% von ΔE_{orb} . Noch höher ist der Anteil an π -Wechselwirkung senkrecht zur PCP-Ebene $\Delta E_{\pi\perp}(b_1)$, der 21 - 22% ausmacht. Bei näherer Betrachtung der beteiligten Orbitale zeigt sich eine deutliche π -Donierung des CDP-Liganden in Akzeptororbitale am Metall-Fragment, die für den NHC-Liganden in wesentlich geringerem Maße gefunden werden ($\Delta E_{\pi\perp}(b_1)$ -Anteil für **M2-2H** 12 - 13%).

⁴⁶ Für die Komplexe **Mo2-2H** und **W2-2H** ist die Anordnung, in denen der NHC-Ligand mit den Chlorid-Liganden in einer Ebene liegt energetisch günstiger.

Eine ähnliche Situation zeigt sich in den Tetracarbonylkomplexen **M3-L**, deren EDA-Ergebnisse in Tabelle 43 zu finden sind. Obwohl es sich wie bei der nächsten behandelten Komplexklasse **M4-L** auch um d(6)-Systeme handelt, weisen die hier besprochenen Verbindungen nur 16 Valenzelektronen auf und sind somit elektronendefizitär. Diese Valenzelektronenzahl gilt streng genommen nur für die NHC-Komplexe, da dieser Ligand formal zwei Elektronen zur Bindung beisteuert. Der CDP-Ligand hingegen kann auch als Vier-Elektronen-Donor wirken - daher ist die formale VE-Zahl in diesen Komplexen 18.

Auch bei diesen Komplexen zeigt **1H** eine stärkere Wechselwirkung ΔE_{int} mit dem Metall-Fragment als **2H**, die jedoch durch die etwas höheren Präparationsenergien ΔE_{prep} nahezu egalisiert wird. Doch führt dies in allen Komplexen zu kürzeren Bindungen in **M3-1H** im Vergleich zu **M3-2H**. In Fortsetzung der bisher diskutierten

Tabelle 43 EDA (BPIII) der $(\text{CO})_4\text{M-L}$ -Bindung in den **M3-1H**- und **M3-2H**-Komplexen. Energiewerte sind in kcal/mol gegeben, Abstände in Å.



	Cr3-1H	Mo3-1H	W3-1H	Cr3-2H	Mo3-2H	W3-2H
ΔE_{int}	-55.4	-51.4	-63.1	-51.4	-48.0	-57.8
ΔE_{Pauli}	111.9	113.2	146.9	87.3	89.2	115.4
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-110.0 (65.7%)	-110.7 (67.3%)	-142.5 (67.8%)	-99.7 (71.8%)	-99.2 (72.3%)	-126.0 (72.7%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-57.3 (34.3%)	-53.9 (32.7%)	-67.6 (32.2%)	-39.1 (28.2%)	-38.0 (27.7%)	-47.2 (27.3%)
$\Delta E_{\sigma}(\text{a}_1)^{[b]}$	-35.7 (62.3%)	-35.2 (65.3%)	-44.5 (65.8%)	-29.0 (74.1%)	-28.8 (75.7%)	-35.7 (75.7%)
$\Delta E_{\delta}(\text{a}_2)^{[b]}$	-1.1 (1.9%)	-0.9 (1.7%)	-1.0 (1.5%)	-0.8 (2.0%)	-0.7 (1.8%)	-0.7 (1.6%)
$\Delta E_{\pi\perp}(\text{b}_1)^{[b]}$	-11.1 (19.3%)	-9.6 (17.7%)	-12.2 (18.0%)	-4.8 (12.4%)	-4.6 (12.0%)	-6.0 (12.7%)
$\Delta E_{\pi\parallel}(\text{b}_2)^{[b]}$	-9.5 (16.5%)	-8.2 (15.2%)	-9.9 (14.6%)	-4.5 (11.6%)	-4.0 (10.6%)	-4.8 (10.1%)
ΔE_{prep}	5.7	5.1	7.0	1.5	1.8	2.6
$\Delta E_{\text{prep}}(\text{M3})$	2.3	1.9	3.2	0.9	1.2	1.9
$\Delta E_{\text{prep}}(\text{L})$	3.4	3.2	3.8	0.6	0.6	0.7
$\Delta E (= -D_e)$	-49.7	-46.3	-56.1	-49.9	-46.3	-55.2
d(M-L)	2.061	2.230	2.195	2.129	2.301	2.264

[a] In Klammern ist der prozentuale Beitrag zur Summe $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$ angegeben.

[b] In Klammern ist der prozentuale Beitrag zu ΔE_{orb} angegeben.

Trends zeigen die CDP-Komplexe etwas höhere ΔE_{orb} -Anteile an der attraktiven Wechselwirkung mit 32.2 - 34.3% gegenüber 27.3 - 28.2% bei den NHC-Komplexen. Neben dem wiederum dominierenden σ -Donierungsterm $\Delta E_{\sigma}(a_1)$ zeigen die π -Anteile zu ΔE_{orb} die gleichen Trends wie in **M2-L**. Während der $\Delta E_{\pi_{\parallel}}(b_2)$ -Anteil für **M3-1H** mit 14.6 - 16.5% etwas höher liegt als für **M2-1H**, ist $\Delta E_{\pi_{\perp}}(b_1)$ mit 17.7 - 19.3% geringer. Dennoch ist die π -Wechselwirkung auch in diesen elektronendefizitären Komplexen für den CDP-Liganden deutlich größer als für den NHC-Liganden, der sowohl absolut als auch prozentual geringere π -Bindungsanteile aufweist.

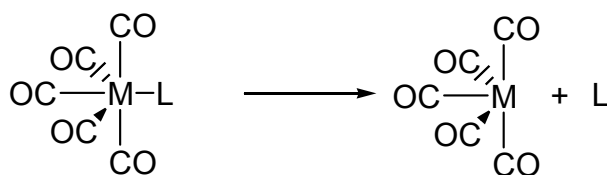
Zusammen mit den Ergebnissen für **M2-L** deutet dies wiederum auf die höhere Fähigkeit der Carbodiphosphorane hin, als Vier-Elektronen-Donor zu wirken, während N-heterocyclische Carbene hauptsächlich σ -Donorliganden sind und nur geringe π -Bindungsanteile aufweisen.

Die Pentacarbonylkomplexe **M4-L** als 18-Valenzelektronen-Spezies wurden ebenfalls untersucht und die EDA-Daten sind in Tabelle 44 wiedergegeben. Der Argumentation zu den **M3-L**-Komplexen folgend weisen die CDP-Komplexe formal 20 Valenzelektronen auf. Wie im Laufe der Diskussion gezeigt wird ist dies ein Grund für die relativ geringe Stabilität.

Während die NHC-Komplexe **M3-1H** und **M4-1H** sehr ähnliche Dissoziationsenergien aufweisen, sind die CDP-Komplexe etwa 10-16 kcal/mol schwächer gebunden als ihre Tetracarbonylanaloga. Aufgrund der geringen Präparationsenergie ΔE_{prep} zeigt sich dieser Trend auch im Term ΔE_{int} . Zudem werden für die CDP-Komplexe 12 - 17 pm längere Metall-Ligand-Bindungen berechnet als in **M3-1H**, während die **M4-2H**-Komplexe 4 - 7 pm kürzere Bindungen aufweisen als die **M3-2H**-Komplexe. Der deutlichste Unterschied in den Beiträgen zu ΔE_{int} zeigt sich bei Betrachtung der Terme, die ΔE_{orb} ausmachen. Nun ist der dominierende $\Delta E_{\sigma}(a_1)$ -Term für die CDP-Komplexe von größerer Bedeutung als in den NHC-Komplexen. Dies liegt insbesondere im $\Delta E_{\pi_L}(b_1)$ -Anteil zur Bindung begründet, der aus $M \rightarrow L$ Rückdonierung besteht und in **M4-2H** mit 16.1 - 17.5% einen erheblich größeren Beitrag zur attraktiven Wechselwirkung ergibt als in **M4-1H** mit 10.0 - 11.6%.

In elektronenreichen Komplexen, die nur noch zwei Elektronen zur 18-VE-

Tabelle 44 EDA (BPIII) der $(\text{CO})_5\text{M-L}$ -Bindung in den **M4-1H**- und **M4-2H**-Komplexen. Energiewerte sind in kcal/mol gegeben, Abstände in Å.



	Cr4-1H	Mo4-1H	W4-1H	Cr4-2H	Mo4-2H	W4-2H
ΔE_{int}	-41.2	-40.8	-46.9	-53.9	-51.6	-58.3
ΔE_{Pauli}	77.9	76.5	94.0	112.3	103.7	124.3
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-74.6 (62.6%)	-77.0 (65.7%)	-93.9 (66.6%)	-110.6 (66.5%)	-107.8 (69.4%)	-129.1 (70.7%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-44.5 (37.4%)	-40.3 (34.3%)	-47.0 (33.4%)	-55.7 (33.5%)	-47.4 (30.6%)	-53.5 (29.3%)
$\Delta E_{\sigma}(a_1)^{[b]}$	-34.0 (76.3%)	-29.8 (74.0%)	-35.0 (74.3%)	-40.9 (73.4%)	-34.3 (72.2%)	-38.7 (72.4%)
$\Delta E_{\delta}(a_2)^{[b]}$	-0.8 (1.7%)	-0.7 (1.7%)	-0.7 (1.4%)	-0.7 (1.3%)	-0.7 (1.4%)	-0.7 (1.2%)
$\Delta E_{\pi_L}(b_1)^{[b]}$	-4.5 (10.0%)	-4.6 (11.4%)	-5.5 (11.6%)	-8.9 (16.1%)	-8.2 (17.2%)	-9.4 (17.5%)
$\Delta E_{\pi_L}(b_2)^{[b]}$	-5.3 (12.0%)	-5.2 (13.0%)	-5.9 (12.6%)	-5.1 (9.2%)	-4.4 (9.2%)	-4.8 (8.9%)
ΔE_{prep}	3.3	3.6	4.2	2.2	2.2	2.6
$\Delta E_{\text{prep}}(\mathbf{M4})$	0.9	1.3	1.8	1.5	1.8	2.2
$\Delta E_{\text{prep}}(\text{L})$	2.4	2.2	2.4	0.7	0.4	0.4
$\Delta E (= -D_e)$	-37.9	-37.2	-42.7	-51.7	-49.3	-55.7
$d(\text{M-L})$	2.240	2.361	2.342	2.083	2.238	2.228

[a] In Klammern ist der prozentuale Beitrag zur Summe $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$ angegeben.

[b] In Klammern ist der prozentuale Beitrag zu ΔE_{orb} angegeben.

Konfiguration benötigen, führt das Vorhandensein eines weiteren Elektronenpaars am Donoratom - wie die in den Carbodiphosphoranen - demnach zur Destabilisierung. Dies zeigt sich auch in den Minimums-Konformationen der **M4-1H**-Komplexe: Hier wird die Umgebung des zentralen Kohlenstoffatoms am Carbodiphosphoran leicht tetraedrisch, sodass die Pauli-Abstoßung zwischen dem freien Elektronenpaar und dem Metall-Fragment minimiert wird. Diese Beobachtungen bieten einen Erklärungsansatz dafür, dass die Komplexe **M4-2H** vielfältig experimentell dargestellt wurden, bislang jedoch kein reiner Carbonylkomplex von Cr, Mo oder W mit einem Carbodiphosphoran-Liganden strukturell charakterisiert werden konnte. Die vielfältigen Versuche von Prof. Petz dieses Ziel zu erreichen, führten meist zu Zerfallsprodukten, die auf das weiterhin aktive freie Elektronenpaar im eventuell intermediär entstehenden **M4-1H**-Komplex zurückzuführen sein dürften.⁴⁷

Als weitere Vertreter elektronenreicher Komplexe seien die d(10)-Komplexe **M6-L** anhand der EDA-Werte in Tabelle 45 diskutiert. Auch gegenüber den (Cl)M-Fragmenten bindet der NHC-Ligand stärker als das CDP, was an einer stärkeren Beteiligung von ΔE_{elstat} an der attraktiven Wechselwirkung liegt. Doch auch der Orbitalbeitrag bietet interessante Einsichten: Während der Anteil der σ -Donierung für **M6-1H** mit 73.6-79.4% höher ist als für **M6-2H** mit 62.3 - 72.0%, zeigt der NHC-Ligand wiederum bessere π -Akzeptoreigenschaften, die sich in den hohen Werten insbesondere für $\Delta E_{\pi\text{L}}(b_1)$ widerspiegeln.

Der Komplex **Cu6-2H** zeigt die höchste π -Wechselwirkung aller Komplexe in diesem Kapitel. Dieser Beitrag ist entsteht durch M \rightarrow L Rückdonierung. Auch hier zeigt sich also, dass die Carbodiphosphorane nur in geringem Maße π -Elektronendichte eines elektronenreichen Metall-Fragmentes aufnehmen können. Dies wird durch die energetischen Minima für **M6-1H** gestützt, die wie in **M5-1H** eine tetraedrische Umgebung am zentralen C-Atom des CDP-Liganden aufweisen.

⁴⁷ Eine weiterführende Diskussion findet sich in Kapitel 5.7.

Tabelle 45 EDA (BPIII) der (Cl)M-L-Bindung in den **M6-1H**- und **M6-2H**-Komplexen. Energiewerte sind in kcal/mol gegeben, Abstände in Å.

	$\text{Cl}-\text{M}-\text{L} \longrightarrow \text{Cl}-\text{M} + \text{L}$					
	Cu6-1H	Ag6-1H	Au6-1H	Cu6-2H	Ag6-2H	Au6-2H
ΔE_{int}	– 61.6	– 48.0	– 67.8	– 68.6	– 53.9	– 77.4
ΔE_{Pauli}	106.7	109.3	169.5	124.4	129.6	210.4
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	– 120.8 (71.8%)	– 117.2 (74.5%)	– 170.1 (71.7%)	– 148.1 (76.7%)	– 143.0 (77.9%)	– 217.1 (75.4%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	– 47.4 (28.2%)	– 40.1 (25.5%)	– 67.2 (28.3%)	– 44.9 (23.3%)	– 40.6 (22.1%)	– 70.7 (24.6%)
$\Delta E_{\sigma(a_1)}^{[b]}$	– 34.9 (73.6%)	– 31.4 (78.2%)	– 53.4 (79.4%)	– 28.0 (62.3%)	– 29.1 (71.7%)	– 50.9 (72.0%)
$\Delta E_{\delta(a_2)}^{[b]}$	– 0.3 (0.6%)	– 0.3 (0.7%)	– 0.4 (0.6%)	– 0.1 (0.2%)	– 0.2 (0.6%)	– 0.3 (0.4%)
$\Delta E_{\pi_L(b_1)}^{[b]}$	– 6.1 (12.9%)	– 4.2 (10.5%)	– 6.6 (9.9%)	– 11.9 (26.5%)	– 7.5 (18.5%)	– 13.0 (18.4%)
$\Delta E_{\pi_L(b_2)}^{[b]}$	– 6.1 (12.9%)	– 4.3 (10.6%)	– 6.8 (10.1%)	– 5.0 (11.0%)	– 3.8 (9.3%)	– 6.5 (9.2%)
ΔE_{prep}	3.1	2.6	3.8	0.7	0.5	1.0
$\Delta E_{\text{prep}}(\mathbf{M6})$	0.3	0.0	0.4	0.2	0.0	0.3
$\Delta E_{\text{prep}}(\text{L})$	2.8	2.6	3.4	0.5	0.5	0.7
$\Delta E (= -D_e)$	– 58.4	– 45.4	– 64.0	– 67.9	– 53.4	– 76.4
$d(\text{M-L})$	1.884	2.092	2.040	1.846	2.050	1.978

[a] In Klammern ist der prozentuale Beitrag zur Summe $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$ angegeben.[b] In Klammern ist der prozentuale Beitrag zu ΔE_{orb} angegeben.

5.5.5 Zusammenfassung

Die systematische Untersuchung von Metallkomplexen verschiedener Elektronenkonfigurationen und Valenzelektronenzahlen zeigt die Unterschiede im Ligandenverhalten der Carbodiphosphorane in Abgrenzung zu den N-heterocyclischen Carbenen. Die Carbene agieren, wie bereits in der Literatur bekannt, vor allen Dingen als starke σ -Donoren. Dennoch können die NHCs in Abhängigkeit des Bindungspartners auch π -Donor- oder π -Akzeptoreigenschaften aufweisen. Die Carbodiphosphorane hingegen zeigen auch in Metallkomplexen die Möglichkeit, als Vier-Elektronen-Donor zu fungieren, insbesondere gegenüber elektronenarmen Metall-Fragmenten. Allerdings kann die fehlende π -Akzeptorfähigkeit in gesättigten Systemen zu einer Destabilisierung der Komplexe führen, was eine Erklärung für das Fehlen von Gruppe-VI-Carbonylkomplexen der Carbodiphosphorane sein dürfte.

Ein Vergleich der Bindungsstärken beider Liganden ergibt, dass das Stammsystem der Carbodiphosphorane **1H** schwächer gebunden ist, als das Stammsystem der N-heterocyclischen Carbene **2H**. Dies liegt jedoch in einigen Fällen nicht in einer

intrinsisch schwächere Wechselwirkung begründet, sondern in hohen Beiträgen der Präparationsenergie. Der Metall-Ligand-Abstand gibt keine guten Hinweise auf die Stärke der Bindung in den betrachteten Komplexen.

5.6 Übergangsmetallkomplexe der Tautomere der N-heterocyclischen Carbene

5.6.1 Einführung

Im Rahmen der Untersuchung der NHC-Metallkomplexe ergab sich - durch eine Anfrage von Prof. Kingsley J. Cavell (Cardiff, GB) inspiriert - die bislang unbearbeitete Fragestellung nach der Natur der Bindung der NHC-Tautomere in Komplexen der Übergangsmetalle. Neben den NHCs, in denen das C2-Kohlenstoffatom die Carbenfunktion trägt (nNHC⁴⁸, Abbildung 25a) sind vor allen Dingen das stabilere Tautomer Imidazol (IMID, Abbildung 25c) und dessen Komplexe bekannt^[110]. Ein weiteres Tautomer stellt das „anormale“ Carben (aNHC, Abbildung 25b) dar, welches die Carbenfunktion in C4/C5-Position aufweist.

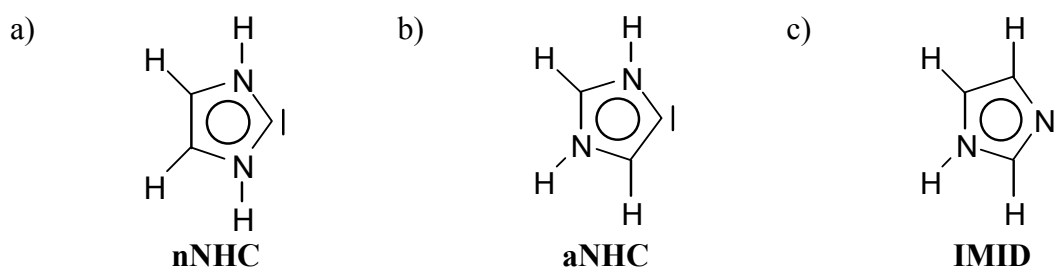


Abbildung 25 Tautomere des Imidazols.

Der NHC-Ligand koordiniert in den meisten Fällen mit der C2-Position an Metall-Fragmente. Von Crabtree und Mitarbeitern konnte 2001 jedoch der erste Iridium-Komplex mit C5-koordiniertem NHC-Liganden isoliert werden.^[262] Es zeigte sich auch unter Erhitzen keine Isomerisierung zum C2-Isomer. In den darauf folgenden Jahren wurden einige aNHC-Komplexe synthetisiert und charakterisiert. Ein Übersichtsartikel von Arnold und Pearson in diesem Jahr fasst diese Entwicklungen zusammen.^[111] Erste Arbeiten wiesen auf eine höhere Donorfähigkeit der C4/C5-Carbene gegenüber ihren C2-Tautomeren hin, obwohl die Bindung in aNHC-Komplexen als schwächer beschrieben wurde.^[99] DFT-Rechnungen zeigten, dass die freien und komplexierten aNHCs energetisch höher liegen als die nNHCs.^[112] Protonenaffinitäten der drei

⁴⁸ Da in diesem Abschnitt nur das Stammsystem **2H** behandelt wird, ist die Nomenklatur zu nNHC abgeändert, um die Abgrenzung zu den anormalen NHCs deutlicher zu machen.

Tautomere wurden von Magill und Yates untersucht.^[113] Bis dato fehlt jedoch ein systematischer Vergleich der Bindungseigenschaften der Tautomere.

Die in diesem Abschnitt untersuchten Komplexe und deren Nomenklatur sind in Abbildung 26 aufgeführt. Alle Geometrien und Energiewerte in diesem Abschnitt sind der methodischen Diskussion im vorangegangenen Abschnitt folgend auf BPIII-Niveau gegeben. Im Komplex werden für die Liganden die Abkürzungen $n = \text{nNHC}$, $a = \text{aNHC}$ und $I = \text{IMID}$ verwendet. Damit ergeben sich die Abkürzung der Komplexe als $M(n)$, $M(a)$ und $M(I)$.

Die Komplexe $M1(n)$, $M4(n)$ und $M6(n)$ wurden in Kapitel 5.5 bereits im Vergleich zu den Carbodiphosphoran-Komplexen aufgeführt. Aus systematischen Gründen sind sie hier dennoch diskutiert. In diesem Kapitel wird die bereits erwähnte Orbitallöschungsprozedur benutzt, um die π -Bindungsanteile, die aus $M \rightarrow L$ sowie $L \rightarrow M$ -Donierung erwachsen, zu separieren.

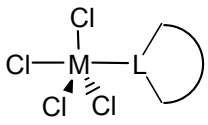
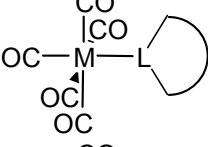
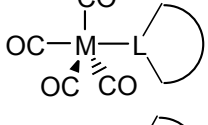
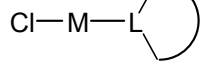

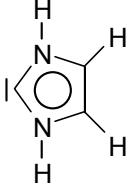
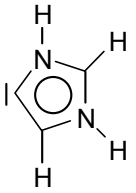
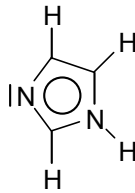
Kürzel	Strukturformel	Konfiguration (formal)	Zentralatome M
M1(L)		d(0)	Ti Zr Hf
M4(L)		d(6)	Cr Mo W
M5(L)		d(8)	Fe Ru Os
M6(L)		d(10)	Cu Ag Au
<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="margin-right: 10px;">mit</div> <div style="margin-right: 10px;">  </div> <div style="margin-right: 10px;">=</div> <div style="display: flex; gap: 20px;"> <div style="text-align: center;">  <p>nNHC(n)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>aNHC(a)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>IMID(I)</p> </div> </div> </div>			

Abbildung 26 Übersicht über die untersuchten Komplexe.

5.6.2 Geometrien und Energien

Die Geometrien der Tautomere nNHC, aNHC und IMID sind zusammen mit wichtigen Bindungsparametern und relativen Energien in Abbildung 27 gezeigt. Das Imidazol (IMID) liegt energetisch 26.7 kcal/mol niedriger als das nNHC-Isomer, welches wiederum 17.4 kcal/mol günstiger ist als das aNHC-Tautomer. Dies ist in Übereinstimmung mit Literaturwerten von Sini, Eisenstein und Crabtree (IMID (-28.9) < nNHC (0.0) < aNHC (20.0)) auf B3LYP-Niveau.^[112]

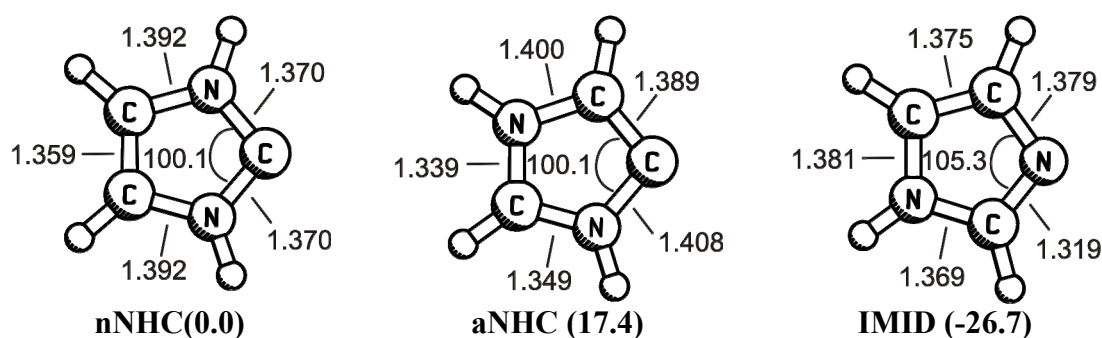


Abbildung 27 Geometrien (BPIII) der Tautomere. Relative Energien (BPIII) sind in Klammern in kcal/mol, Abstände in Å und Winkel in Grad gegeben.

Die Geometrien der Komplexe der ersten Übergangsmetallreihe mit den wichtigsten Bindungsparametern sind in Abbildung 28 gezeigt. Die Verbindungen der zweiten und dritten Reihe zeigen ähnliche Strukturen und sind daher nicht abgebildet.

Die Gleichgewichtsgeometrien der Gruppe-IV-Komplexe **M1(n)** und **M1(a)** zeigen den Carbenliganden in äquatorialer Position, während der Imidazolligand in **M1(I)** die axiale Position besetzt (Abbildung 28). Die Energiedifferenz zwischen den Isomeren der **M1**-Komplexe liegt allerdings unter 1 kcal/mol.

Tabelle 46 zeigt die optimierten M-L-Bindungslängen, die relativen Energien der Isomere und die M-L-Dissoziationsenergien. Der aNHC-Ligand ist immer stärker gebunden als das nNHC. Der Unterschied ΔD_e liegt zwischen 3.7 kcal/mol für **Fe5(L)** sowie **Cr4(L)** und 5.8 kcal/mol für **1Hf(L)**. Die stärkeren M-aNHC-Bindungen sind der Grund für die geringere Energiedifferenz ΔE_{rel} zwischen den **M(n)** und **M(a)**-Komplexen im Vergleich zu den freien Liganden. Somit sind die **M(n)**-Komplexe energetisch nur 11.7 - 13.7 kcal/mol günstiger als die entsprechenden **M(a)**-Komplexe.

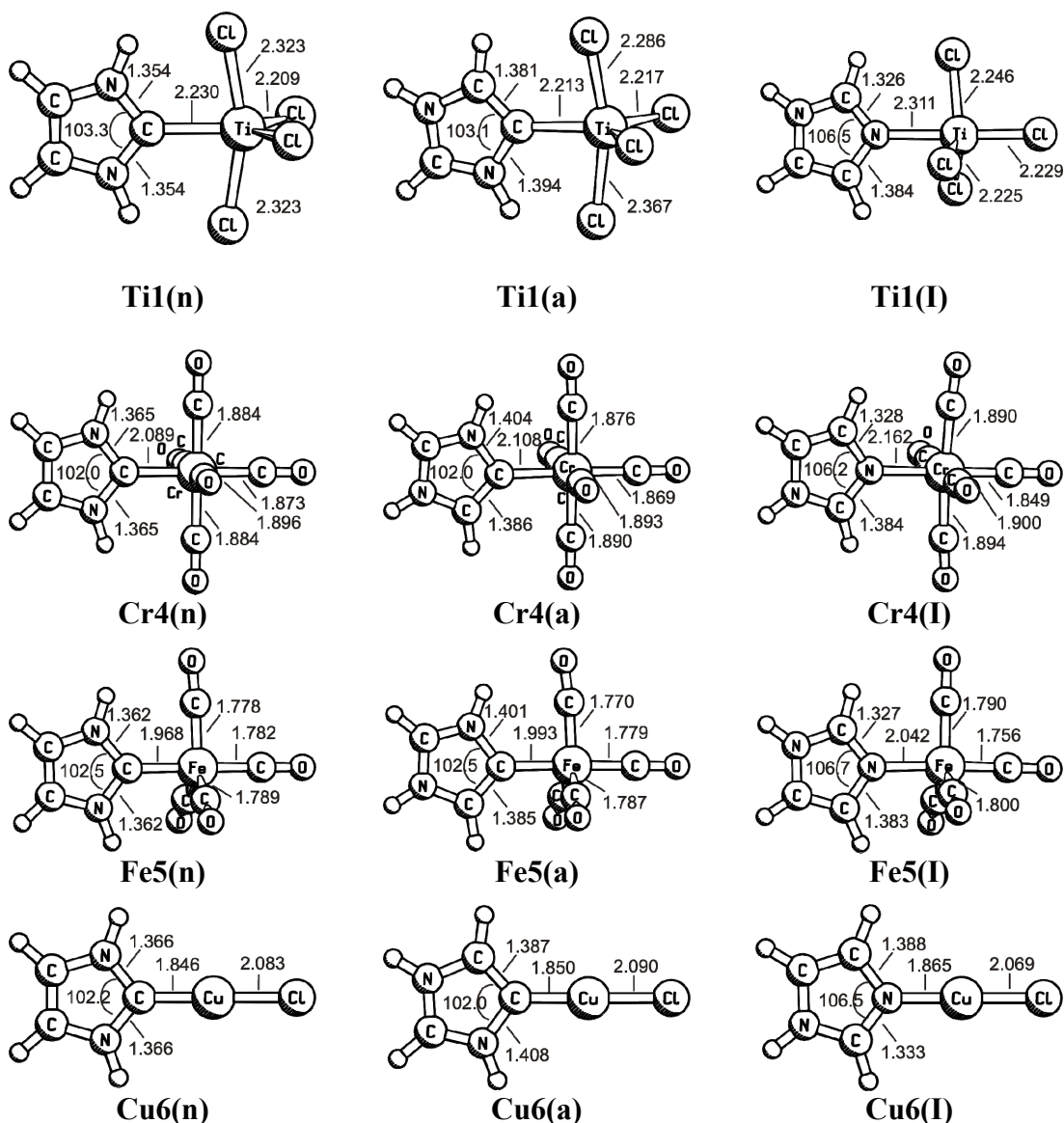


Abbildung 28 Geometrien (BP III) der Komplexe der ersten Übergangsmetallreihe. Abstände sind in Å, Winkel in Grad gegeben.

Erheblich größere Unterschiede werden zwischen **M(n)** und **M(I)** berechnet, wobei letztere Komplexe wesentlich schwächere Metall-Ligand-Bindungen aufweisen. Die Differenz ΔD_e liegt hier zwischen 14.2 kcal/mol (**Zr1(L)**) und 28.4 kcal/mol (**Au6(L)**). Die schwächeren Bindungen führen auch hier zu geringeren Energieunterschieden zwischen **M(n)** und **M(I)** als sie in den Liganden nNHC und IMID zu finden sind. Die Komplexe **M(n)** und **M(I)** sind nahezu isoenergetisch für **M5(L)** und für **Au6(L)**. Ohne Ausnahme ist der Trend für D_e bei allen Liganden **M(a) > M(n) > M(I)**. Der Trend für

Tabelle 46 Metall-Ligand-Abstände $d(\text{M-L})$ in Å und relative Energien E_{rel} der Komplexe. Dissoziationsenergien (D_e) und freie Dissoziationsenergien D_0^{298} der Liganden. Energiewerte sind in kcal/mol gegeben. Alle Werte wurden auf BPIII-Niveau berechnet.

M	L				aNHC				IMID			
	d(M-L)	E_{rel}	D_e	D_0^{298}	d(M-L)	E_{rel}	D_e	D_0^{298}	d(M-L)	E_{rel}	D_e	D_0^{298}
– ^[a]		0.0				17.4				– 26.7		
Ti1	2.230	0.0	26.5	12.0	2.213	11.9	32.0	17.4	2.311	– 12.1	11.8	– 1.9
Zr1	2.378	0.0	33.5	18.8	2.358	11.7	39.1	24.4	2.420	– 12.6	19.3	5.7
Hf1	2.346	0.0	34.0	19.3	2.327	11.7	39.8	25.0	2.386	– 12.4	19.7	6.0
Cr4	2.090	0.0	52.2	36.6	2.108	13.7	55.9	41.7	2.161	– 5.5	31.0	17.2
Mo4	2.238	0.0	49.4	36.5	2.252	13.6	53.1	39.9	2.299	– 8.0	30.7	17.5
W4	2.228	0.0	55.7	42.7	2.245	13.5	59.6	46.4	2.282	– 6.2	35.1	22.0
Fe5	1.968	0.0	60.1	45.4	1.993	13.7	63.8	48.3	2.042	0.4	33.0	18.1
Ru5	2.108	0.0	48.0	36.0	2.129	13.4	52.0	39.3	2.183	– 1.5	22.8	10.7
Os5	2.119	0.0	53.8	40.9	2.141	13.2	58.0	44.1	2.189	0.8	26.3	12.9
Cu6	1.846	0.0	67.9	56.0	1.850	13.4	71.9	59.9	1.865	– 6.6	47.7	36.1
Ag6	2.050	0.0	53.4	42.0	2.054	12.8	57.9	45.9	2.109	– 7.3	33.9	22.5
Au6	1.978	0.0	76.3	64.4	1.986	13.2	80.6	68.0	2.044	1.8	47.9	35.8

[a] Werte für den freien Liganden.

die verschiedenen Übergangsmetallgruppen der einzelnen Reihen ist **M1(L)** < **M4(L)** < **M5(L)** < **M6(L)** mit Ausnahme der Komplexe mit den Zentralatomen Mo/Ru und W/Os, die den Trend **M4(L)** > **M5(L)** zeigen. In einem folgenden Abschnitt wird gezeigt, dass diese Ausnahmen in der Präparationsenergie begründet sind.

Aus den energetischen Daten zeigt sich, dass die erheblich stärkere Metall-Ligand-Bindung des nNHC-Liganden im Vergleich zu IMID zu einem großen Teil die niedrigere Energie des freien Imidazol-Liganden kompensiert. Aus diesem Grund können **M(n)**-Komplexe energetisch günstiger sein als ihre **M(I)**-Isomere. Zu diesem Schluss kamen auch Crabtree und Mitarbeiter, die 17 **M(n)**-Komplexe und deren **M(I)**-Isomere berechneten.^[112] Die etwas stärkere Bindung in den **M(a)**-Komplexen verglichen mit **M(n)** verringert die Energiedifferenz zwar, aber letztere Komplexe bleiben die stabileren. In der oben genannten Arbeit beobachteten Crabtree und Mitarbeiter den gleichen Trend für einen [PtCl₃][–]-Komplex mit aNHC und nNHC.

5.6.3 Bindungsanalyse

Um die Bindungssituation zu beleuchten, werden zunächst die elektronischen Strukturen der freien Liganden nNHC, aNHC und IMID diskutiert. Abbildung 29 zeigt die fünf höchstliegenden besetzten Orbitale und das LUMO der Moleküle.

Das HOMO für nNHC und aNHC wird hauptsächlich vom σ -Elektronenpaar des zweiwertigen Kohlenstoffatoms gebildet. Die weiteren Atome im Ring zeigen geringe Beiträge. Neben dem HOMO zeigen alle Carbene drei besetzte π -Orbitale, die den entsprechenden Orbitalen des Cyclopentadienyl-Anions ähneln. Das σ -Elektronenpaar am Stickstoff bildet das HOMO-1 für das IMID. Dieses Orbital liegt energetisch erheblich niedriger (-6.33 eV) als die einsamen Elektronenpaare von nNHC (-4.97 eV) und aNHC (-4.25 eV). Diese Energiewerte legen einen Trend der σ -Donorfähigkeit von aNHC > nNHC > IMID nahe.

Die möglichen Wechselwirkungen eines NHC-Liganden mit einem Metall-Fragment sind bereits in Kapitel 5.5 in Abbildung 24 gezeigt. Auch in diesem Kapitel wird der Konvention gefolgt, als π -Bindungsanteil den π_{\perp} -Anteil zu diskutieren. Alle folgenden EDA-Rechnungen wurden unter Symmetriezwang (C_s) durchgeführt. In dieser Symmetrie ergeben die a'' -Orbitale den π_{\perp} -Bindungsanteil, während die a' -Orbitale σ - und π_{\parallel} -Wechselwirkungen ergeben.

Die EDA-Ergebnisse der Gruppe-IV-d(0)-Komplexe **M1(n)**, **M1(a)** und **M1(I)** sind in Tabelle 47 aufgeführt und zeigen, dass die Natur der Bindung für die drei Liganden in diesen Verbindungen recht ähnlich ist. Der Orbitalbeitrag zu ΔE_{int} beträgt 30.8 – 34.7%. Somit ist ΔE_{elstat} in allen Komplexen für etwa zwei Drittel der attraktiven Wechselwirkung verantwortlich. Auch die Aufteilung von ΔE_{orb} in Beiträge aus σ - und π -Orbitalen zeigt nur geringe Unterschiede zwischen den Liganden. Die Orbitalenergie wird vor allen Dingen durch die Wechselwirkung der σ -Orbitale bestimmt, die zwischen 83.3% und 87.2% zu ΔE_{orb} beiträgt. Der Trend für ΔE_{int} folgt für alle Liganden dem Beitrag $\Delta E_{\sigma}(a')$: aNHC > nNHC >> IMID. Die gleiche Korrelation zeigt sich mit den Energien der σ -Donororbitale der Liganden (Abbildung 29).

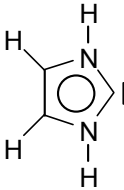
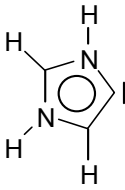
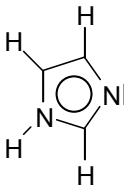
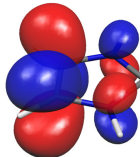
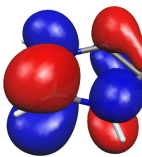
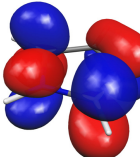
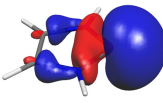
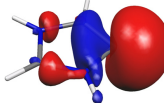
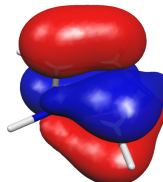
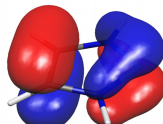
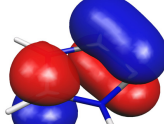
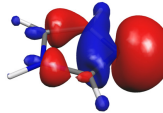
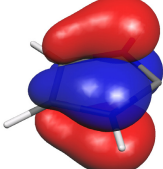
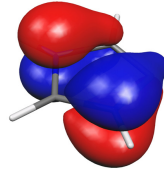
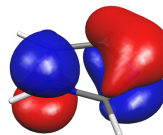
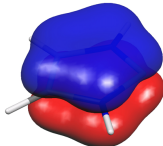
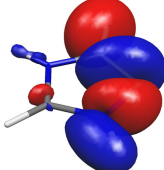
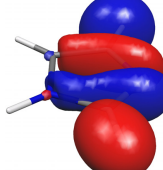
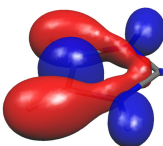
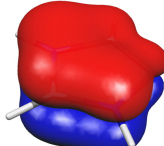
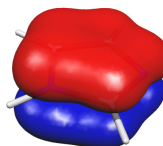
			
LUMO			
Energie	-0.32 (a ₂)	-1.25 (a'')	-0.57 (a'')
HOMO			
Energie	-4.97 (a ₁)	-4.25 (a')	-5.76 (a'')
HOMO-1			
Energie	-5.85 (b ₁)	-5.49 (a'')	-6.33 (a')
HOMO-2			
Energie	-7.50 (a ₂)	-7.76 (a'')	-7.03 (a'')
HOMO-3			
Energie	-10.68 (b ₁)	-9.79 (a')	-9.99 (a')
HOMO-4			
Energie	-10.71 (a ₁)	-11.10 (a'')	-10.67 (a'')

Abbildung 29 Kohn-Sham-Orbitale (BPIII) der Liganden aNHC, nNHC und IMID. Orbitalenergien sind in eV angegeben.

Tabelle 47 EDA (BPIII) der Cl₄M-L-Bindung in den **M1(L)**-Komplexen. Energiewerte sind in kcal/mol gegeben, Abstände in Å.

	Ti1(n)	Zr1(n)	Hf1(n)	Ti1(a)	Zr1(a)	Hf1(a)	Ti1(I)	Zr1(I)	Hf1(I)
ΔE_{int}	-55.5	-55.5	-59.0	-63.6	-64.0	-67.8	-23.6	-28.6	-30.2
ΔE_{Pauli}	115.3	109.8	125.7	120.9	116.1	133.6	65.7	62.5	72.8
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-112.0	-111.8	-127.7	-120.5	-121.8	-139.3	-59.4	-61.5	-70.1
	(65.6%)	(67.7%)	(69.1%)	(65.3%)	(67.6%)	(69.2%)	(66.6%)	(67.5%)	(68.0%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-58.8	-53.4	-57.0	-64.0	-58.3	-62.0	-29.9	-29.6	-32.9
	(34.4%)	(32.3%)	(30.9%)	(34.7%)	(32.4%)	(30.8%)	(33.4%)	(32.5%)	(32.0%)
$\Delta E_{\sigma(a')^{[b]}}$	-51.3	-46.2	-49.3	-55.4	-50.1	-53.3	-25.5	-24.7	-27.6
	(87.2%)	(86.5%)	(86.4%)	(86.6%)	(85.8%)	(85.9%)	(85.5%)	(83.3%)	(83.9%)
$\Delta E_{\pi(a'')^{[b]}}$	-7.6	-7.2	-7.8	-8.6	-8.3	-8.8	-4.3	-4.9	-5.3
	(12.8%)	(13.5%)	(13.6%)	(13.4%)	(14.2%)	(14.1%)	(14.5%)	(16.7%)	(16.1%)
ΔE_{π}	-3.8	-3.4	-3.7	-4.5	-4.0	-4.4	-1.7	-2.1	-2.4
(L→M) ^[c]	(48.7%)	(45.0%)	(45.1%)	(51.6%)	(47.8%)	(47.8%)	(39.8%)	(42.3%)	(43.7%)
ΔE_{π}	-4.0	-4.1	-4.5	-4.2	-4.4	-4.8	-2.6	-2.9	-3.1
(M→L) ^[c]	(51.3%)	(55.0%)	(54.9%)	(48.4%)	(52.2%)	(52.2%)	(60.2%)	(57.7%)	(56.3%)
ΔE_{prep}	29.0	22.0	24.9	31.6	24.8	28.0	11.8	9.2	10.5
$\Delta E_{\text{prep L}}$	1.7	1.6	1.7	2.0	1.7	1.8	0.5	0.5	0.6
$\Delta E_{\text{prep M1}}$	27.2	20.4	23.2	29.7	23.1	26.2	11.3	8.7	9.9
$\Delta E(= -D_e)$	-26.5	-33.5	-34.1	-32.0	-39.1	-39.8	-11.8	-19.3	-19.7
d(M-L)	2.230	2.378	2.346	2.213	2.358	2.327	2.311	2.420	2.386

[a] In Klammern ist der prozentuale Beitrag zur Summe $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$ angegeben.[b] In Klammern ist der prozentuale Beitrag zu ΔE_{orb} angegeben.[c] In Klammern ist der prozentuale Beitrag zur gesamten nicht-synergetischen π -Bindungsenergie $\Delta E_{\pi}(\text{L} \rightarrow \text{M}) + \Delta E_{\pi}(\text{M} \rightarrow \text{L})$ gegeben.

In Tabelle 48 sind nun die EDA-Ergebnisse der Gruppe-VI-d(6)-Verbindungen (CO)₅M-L dargestellt. Die Dissoziationsenergien dieser Komplexe sind deutlich höher als die der d(0)-Komplexe **M1(L)**. Dies wird vor allen Dingen durch eine erheblich niedrigere Präparationsenergie ΔE_{prep} verursacht. Die intrinsische Bindungsenergie der Carben-Komplexe **M4(n)** und **M4(a)** ist sogar etwas geringer als **M1(n)** und **M1(a)**. Die Werte ΔE_{int} für **M4(L)** zeigen den gleichen Trend wie für **M1(L)**: aNHC > nNHC >> IMID. Auch die Natur der Bindung ist den Gruppe-IV-Komplexen recht ähnlich. Der Orbitalterm ΔE_{orb} trägt wiederum etwa ein Drittel zur attraktiven Wechselwirkung bei und ist ebenfalls von $\Delta E_{\sigma(a')}$ bestimmt. Doch der Anteil der π -Wechselwirkung, die in diesen Komplexen vor allen Dingen aus M→L Rückdonierung besteht, ist etwas höher.

Tabelle 48 EDA (BPIII) der $(\text{CO})_5\text{M-L}$ -Bindung in den **M4(L)**-Komplexen. Energiewerte sind in kcal/mol gegeben, Abstände in Å.

	Cr4(n)	Mo4(n)	W4(n)	Cr4(a)	Mo4(a)	W4(a)	Cr4(I)	Mo4(I)	W4(I)
ΔE_{int}	– 53.9	– 51.5	– 58.3	– 57.5	– 55.4	– 62.1	– 31.9	– 31.8	– 36.6
ΔE_{Pauli}	112.3	103.7	124.3	112.5	106.7	126.0	58.4	56.5	69.2
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	– 110.6 (66.5%)	– 107.8 (69.5%)	– 129.1 (70.7%)	– 113.1 (66.5%)	– 112.9 (69.6%)	– 133.5 (70.9%)	– 59.6 (66.0%)	– 59.8 (67.7%)	– 72.1 (68.1%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	– 55.7 (33.5%)	– 47.4 (30.5%)	– 53.5 (29.3%)	– 57.0 (33.5%)	– 49.2 (30.4%)	– 54.7 (29.1%)	– 30.7 (34.0%)	– 28.5 (32.3%)	– 33.7 (31.9%)
$\Delta E_{\sigma}(\text{a}')^{[b]}$	– 46.0 (82.6%)	– 38.6 (81.5%)	– 43.5 (81.3%)	– 48.2 (84.6%)	– 41.1 (83.5%)	– 45.6 (83.4%)	– 25.5 (82.9%)	– 23.4 (82.1%)	– 27.7 (82.0%)
$\Delta E_{\pi}(\text{a}'')^{[b]}$	– 9.7 (17.4%)	– 8.8 (18.5%)	– 10.0 (18.7%)	– 8.8 (15.4%)	– 8.1 (16.5%)	– 9.1 (16.6%)	– 5.3 (17.1%)	– 5.1 (17.9%)	– 6.1 (18.0%)
ΔE_{π} (L→M) ^[c]	– 2.5 (23.6%)	– 2.1 (22.5%)	– 2.3 (21.7%)	– 2.8 (30.1%)	– 2.4 (29.0%)	– 2.6 (28.0%)	– 1.5 (27.7%)	– 1.5 (29.3%)	– 1.7 (28.2%)
ΔE_{π} (M→L) ^[c]	– 7.9 (76.4%)	– 7.2 (77.5%)	– 8.3 (78.3%)	– 6.5 (69.9%)	– 6.0 (71.0%)	– 6.8 (72.0%)	– 3.8 (72.3%)	– 3.6 (70.7%)	– 4.4 (71.8%)
ΔE_{prep}	2.2	2.2	2.6	1.7	2.3	2.5	1.0	1.2	1.5
$\Delta E_{\text{prep L}}$	0.7	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5	0.3	0.3	0.4
$\Delta E_{\text{prep M4}}$	1.5	1.8	2.2	1.1	1.9	2.0	0.6	0.9	1.1
$\Delta E(= -D_e)$	– 51.7	– 49.3	– 55.7	– 55.9	– 53.1	– 59.6	– 31.0	– 30.6	– 35.1
d(M-L)	2.090	2.238	2.228	2.108	2.252	2.245	2.161	2.299	2.282

[a] In Klammern ist der prozentuale Beitrag zur Summe $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$ angegeben.[b] In Klammern ist der prozentuale Beitrag zu ΔE_{orb} angegeben.[c] In Klammern ist der prozentuale Beitrag zur gesamten nicht-synergetischen π -Bindungsenergie $\Delta E_{\pi}(\text{L} \rightarrow \text{M}) + \Delta E_{\pi}(\text{M} \rightarrow \text{L})$ gegeben.

Da die N-heterocyclischen Carbene häufig bezüglich ihrer Ligandeneigenschaften mit den Phosphanen verglichen werden, bietet sich an dieser Stelle ein Vergleich mit den bereits früher von Prof. Frenking publizierten EDA-Daten der entsprechenden $(\text{CO})_5\text{M-PR}_3$ -Komplexe ($\text{R} = \text{Me}, \text{Cl}$) an. Zu diesem Zweck sei Tabelle 49 reproduziert, die der Literatur entnommen wurde.^[263] Der Unterschied in der Bindungsstärke von PCl_3 und PMe_3 konnte auf den höheren s-Charakter des Phosphor-Donororbitals in ersteren Molekülen zurückgeführt werden. Dies führt zu dem nicht häufig beobachteten Effekt, dass ΔE_{elstat} den Trend der Wechselwirkungsenergien ΔE_{int} bestimmt.^[263] Vergleicht man die Werte für $(\text{CO})_5\text{M-PR}_3$ in Tabelle 49 nun mit den Werten der **M4(L)**-Komplexe in Tabelle 48 zeigt sich, dass die Metall-Ligand-Bindung recht ähnlicher Natur ist. Da ΔE_{prep} in allen Fällen relativ klein ist, können die Wechselwirkungsenergien direkt miteinander verglichen werden. Die ΔE_{int} -Werte des

Tabelle 49 EDA (BPIII) der $(\text{CO})_5\text{M-PR}_3$ -Bindung. Der Literatur entnommen.^[263] Energiewerte sind in kcal/mol gegeben, Abstände in Å.

	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PMe}_3$	$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PMe}_3$	$\text{W}(\text{CO})_5\text{PMe}_3$	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PCl}_3$	$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PCl}_3$	$\text{W}(\text{CO})_5\text{PCl}_3$
ΔE_{int}	– 43.7	– 40.9	– 46.4	– 27.8	– 26.1	– 31.1
ΔE_{Pauli}	96.5	85.6	99.3	78.4	70.1	83.3
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	– 85.1 (60.7%)	– 80.7 (63.8%)	– 94.9 (65.1%)	– 49.6 (46.7%)	– 45.3 (47.3%)	– 55.8 (48.8%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	– 55.1 (39.3%)	– 45.8 (36.2%)	– 50.8 (34.9%)	– 56.6 (53.3%)	– 51.0 (52.9%)	– 58.5 (51.2%)
$\Delta E_{\sigma}^{[b]}$	– 41.0 (74.3%)	– 33.1 (72.3%)	– 37.3 (73.4%)	– 30.4 (53.7%)	– 26.3 (51.5%)	– 31.2 (53.3%)
$\Delta E_{\pi}^{[b]}$	– 14.2 (25.7%)	– 12.7 (27.7%)	– 13.5 (26.6%)	– 26.2 (46.3%)	– 24.7 (48.5%)	– 27.3 (46.7%)
ΔE_{prep}	2.5	3.0	2.6	1.0	2.5	2.5
$\Delta E (= -D_e)$	– 41.2	– 37.9	– 43.8	– 26.8	– 23.7	– 28.6
$d(\text{M-L})$	2.390	2.553	2.553	2.300	2.457	2.459

[a] In Klammern ist der prozentuale Beitrag zur Summe $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$ angegeben.

[b] In Klammern ist der prozentuale Beitrag zu ΔE_{orb} angegeben.

$(\text{CO})_5\text{M-PMe}_3$ -Komplexes sind etwa 10 kcal/mol beziehungsweise 15 kcal/mol niedriger als die Werte von **M3(n)** und **M3(a)**.

Der prozentuale Anteil des ΔE_{orb} -Terms an der attraktiven Wechselwirkung ist in den $(\text{CO})_5\text{M-PMe}_3$ -Komplexen etwas höher als in den Verbindungen der Imidazol-Tautomere. Zur Frage der π -Wechselwirkungen der beiden Ligandentypen mit den Metall-Fragmenten kann die EDA einige Hinweise geben. Die Werte für ΔE_{π} und ΔE_{σ} bei den PMe_3 -Komplexen zeigen, dass die π -Wechselwirkung stärker, die σ -Wechselwirkung hingegen schwächer ist als in den **M3(L)**-Komplexen mit $L = \text{nNHC}$, aNHC und IMID . Der π -Anteil an der Bindung ist in den $(\text{CO})_5\text{M-PCl}_3$ -Komplexen sogar noch etwas höher. Damit ergibt sich aus der Untersuchung der Gruppe-VI-Pentacarbonylkomplexe die Schlussfolgerung, dass die NHC-Tautomere einerseits geringere π -Bindungsanteile als die Phosphanliganden aufweisen, andererseits aber stärkere σ -Donoren sind.⁴⁹

⁴⁹ An dieser Stelle sei erwähnt, dass die Phosphanliganden zwei degenerierte π -Komponenten für die π -Rückbindung aufweisen. Bei den NHCs sind lediglich die π_{\perp} -Anteile der Bindung berücksichtigt. Die π_{\parallel} -Anteile hingegen fließen in die σ -Wechselwirkung ein.

Die Analyseergebnisse der Gruppe-VIII-d(8)-Verbindungen (CO)₄M-L sind in Tabelle 50 aufgeführt. Die ΔE_{int} -Werte sind 10 - 20 kcal/mol größer als bei den **M4(L)**-Komplexen, aber die Trends und die Natur der Bindung sind recht ähnlich. Die attraktive Wechselwirkung besteht wiederum zu etwa zwei Dritteln aus elektrostatischen Bindungsanteilen. Der Anteil der π -Wechselwirkung am ΔE_{orb} -Term ist für **M5(L)** etwas kleiner als für **M4(L)**. Auch hier besteht dieser Bindungsanteil vor allen Dingen aus M→L π -Rückdonierung. In diesen Komplexen ist der Trend der D_e -Werte im Gegensatz zu allen anderen Verbindungen erste Reihe > dritte Reihe > zweite Reihe. Dies liegt nicht in einem Unterschied der intrinsischen Wechselwirkung begründet, sondern hängt mit der niedrigen Präparationsenergie der Eisenkomplexe zusammen.

Tabelle 50 EDA (BPIII) der (CO)₄M-L-Bindung in den **M5(L)**-Komplexen. Energiewerte sind in kcal/mol gegeben, Abstände in Å.

	Fe5(n)	Ru5(n)	Os5(n)	Fe5(a)	Ru5(a)	Os5(a)	Fe5(I)	Ru5(I)	Os5(I)
ΔE_{int}	-68.4	-68.3	-76.6	-72.5	-72.7	-81.0	-40.2	-40.6	-46.7
ΔE_{Pauli}	143.9	142.4	168.5	145.0	143.9	169.6	76.2	74.9	90.8
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-138.0 (65.0%)	-142.8 (67.8%)	-168.7 (68.8%)	-139.9 (64.3%)	-145.9 (67.3%)	-171.5 (68.4%)	-74.6 (64.1%)	-75.8 (65.6%)	-90.3 (65.7%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-74.3 (35.0%)	-67.9 (32.2%)	-76.5 (31.2%)	-77.6 (35.7%)	-70.8 (32.7%)	-79.1 (31.6%)	-41.8 (35.9%)	-39.7 (34.4%)	-47.3 (34.3%)
$\Delta E_{\sigma}(\text{a}')^{[b]}$	-62.8 (84.5%)	-57.7 (85.0%)	-65.1 (85.1%)	-67.0 (86.3%)	-61.4 (86.8%)	-68.8 (86.9%)	-35.7 (85.2%)	-34.1 (85.9%)	-40.6 (85.9%)
$\Delta E_{\pi}(\text{a}'')^{[b]}$	-11.5 (15.5%)	-10.2 (15.0%)	-11.4 (14.9%)	-10.6 (13.7%)	-9.3 (13.2%)	-10.3 (13.1%)	-6.2 (14.8%)	-5.6 (14.1%)	-6.7 (14.1%)
$\Delta E_{\pi}(\text{L} \rightarrow \text{M})^{[c]}$	-2.7 (21.7%)	-2.2 (20.2%)	-2.3 (19.1%)	-3.3 (29.2%)	-2.7 (27.6%)	-2.8 (25.7%)	-1.7 (26.2%)	-1.5 (26.8%)	-1.8 (25.8%)
$\Delta E_{\pi}(\text{M} \rightarrow \text{L})^{[c]}$	-9.8 (78.3%)	-8.7 (79.8%)	-9.8 (80.9%)	-8.0 (70.8%)	-7.1 (72.4%)	-8.1 (74.3%)	-4.7 (73.8%)	-4.2 (73.2%)	-5.1 (74.2%)
ΔE_{prep}	8.3	20.2	22.8	8.7	20.7	23.0	7.2	17.8	20.5
$\Delta E_{\text{prep L}}$	0.6	0.6	0.7	0.8	0.8	0.9	0.5	0.5	0.6
$\Delta E_{\text{prep M5}}$	7.6	19.6	22.1	8.0	19.9	22.2	6.7	17.3	19.8
$\Delta E(= -D_e)$	-60.1	-48.0	-53.8	-63.8	-52.0	-58.0	-33.0	-22.9	-26.3
$d(\text{M-L})$	1.968	2.108	2.119	1.993	2.129	2.141	2.042	2.183	2.189

[a] In Klammern ist der prozentuale Beitrag zur Summe $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$ angegeben.

[b] In Klammern ist der prozentuale Beitrag zu ΔE_{orb} angegeben.

[c] In Klammern ist der prozentuale Beitrag zur gesamten nicht-synergetischen π -Bindungsenergie $\Delta E_{\pi}(\text{L} \rightarrow \text{M}) + \Delta E_{\pi}(\text{M} \rightarrow \text{L})$ gegeben.

Als letzte Verbindungsklasse in diesem Kapitel seien die Gruppe-X-d(10)-Komplexe (Cl)M-L besprochen, deren EDA-Daten in Tabelle 51 gegeben sind. Die Ergebnisse für **M6(L)** zeigen interessante Unterschiede zu den bis hierhin analysierten Komplexen. Die intrinsische Stärke der M-L-Bindung ist vergleichbar mit den **M5(L)**-Komplexen, allerdings zeigt sich ein klarer Trend für alle Liganden: **Au6(L)** > **Cu6(L)** > **Ag6(L)**. Der kovalente Charakter der Metall-Ligand-Bindung ist etwas niedriger als in den **M1**-, **M4**- und **M5**-Komplexen, angegeben durch den prozentualen Beitrag von ΔE_{orb} .

Bemerkenswerterweise ist der Anteil der π -Bindung für die Cu-Komplexe höher als in den Ag- und Au-Komplexen. Dieses Ergebnis überrascht, da gerade für die ungewöhnlich starken Bindungen in Gold-Komplexen häufig eine relativistische Expansion der d-Orbitale und eine daraus resultierende bessere Au \rightarrow L π -Rückbindung diskutiert wird. Den EDA-Ergebnissen folgend, sind die tatsächlich starken

Tabelle 51 EDA (BPIII) der (Cl)M-L-Bindung in den **M6(L)**-Komplexen. Energiewerte sind in kcal/mol gegeben, Abstände in Å.

	Cu6(n)	Ag6(n)	Au6(n)	Cu6(a)	Ag6(a)	Au6(a)	Cu6(l)	Ag6(l)	Au6(l)
ΔE_{int}	− 68.6	− 53.9	− 77.4	− 72.7	− 58.5	− 81.9	− 48.4	− 34.4	− 48.6
ΔE_{Pauli}	124.4	129.6	210.4	125.7	132.0	211.4	81.9	73.1	117.7
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	− 148.1	− 143.0	− 217.1	− 153.1	− 149.4	− 222.3	− 95.2	− 79.4	− 117.8
	(76.7%)	(77.9%)	(75.5%)	(77.2%)	(78.4%)	(75.8%)	(73.1%)	(73.9%)	(70.8%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	− 44.9	− 40.6	− 70.6	− 45.3	− 41.1	− 70.9	− 35.1	− 28.0	− 48.5
	(23.3%)	(22.1%)	(24.5%)	(22.8%)	(21.6%)	(24.2%)	(26.9%)	(26.1%)	(29.2%)
$\Delta E_{\sigma}(\text{a}')^{[b]}$	− 32.9	− 32.8	− 57.4	− 34.6	− 34.1	− 59.1	− 27.1	− 23.6	− 41.1
	(73.3%)	(81.0%)	(81.2%)	(76.4%)	(83.0%)	(83.4%)	(77.4%)	(84.1%)	(84.7%)
$\Delta E_{\pi}(\text{a}'')^{[b]}$	− 12.0	− 7.7	− 13.3	− 10.7	− 7.0	− 11.8	− 7.9	− 4.5	− 7.4
	(26.7%)	(19.0%)	(18.8%)	(23.6%)	(17.0%)	(16.6%)	(22.6%)	(15.9%)	(15.3%)
$\Delta E_{\pi}(\text{L} \rightarrow \text{M})^{[c]}$	− 1.2	− 0.9	− 1.4	− 1.2	− 0.9	− 1.4	− 0.7	− 0.6	− 0.9
	(9.4%)	(10.8%)	(10.3%)	(10.2%)	(12.2%)	(11.2%)	(8.8%)	(12.1%)	(11.7%)
$\Delta E_{\pi}(\text{M} \rightarrow \text{L})^{[c]}$	− 11.5	− 7.3	− 12.5	− 10.2	− 6.5	− 10.9	− 7.4	− 4.0	− 6.7
	(90.6%)	(89.2%)	(89.7%)	(89.8%)	(87.8%)	(88.8%)	(91.2%)	(87.9%)	(88.3%)
ΔE_{prep}	0.7	0.5	1.0	0.9	0.6	1.2	0.6	0.5	0.7
$\Delta E_{\text{prep L}}$	0.5	0.5	0.7	0.6	0.6	0.8	0.6	0.4	0.7
$\Delta E_{\text{prep M6}}$	0.2	0.0	0.3	0.3	0.0	0.4	0.1	0.0	0.0
$\Delta E(= -D_e)$	− 67.9	− 53.4	− 76.4	− 71.9	− 57.9	− 80.6	− 47.7	− 33.9	− 47.9
d(M-L)	1.846	2.050	1.978	1.850	2.054	1.986	1.865	2.109	2.044

[a] In Klammern ist der prozentuale Beitrag zur Summe $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$ angegeben.

[b] In Klammern ist der prozentuale Beitrag zu ΔE_{orb} angegeben.

[c] In Klammern ist der prozentuale Beitrag zur gesamten nicht-synergetischen π -Bindungsenergie $\Delta E_{\pi}(\text{L} \rightarrow \text{M}) + \Delta E_{\pi}(\text{M} \rightarrow \text{L})$ gegeben.

Au-L-Bindungen jedoch nicht durch hohe π -Wechselwirkungen, sondern durch einen dominierenden σ -Bindungsanteil, verbunden mit einer erhöhten elektrostatischen Bindungskomponente, verursacht. Beide Effekte sind durch die Tatsache miteinander verbunden, dass sie durch die Wechselwirkung des σ -Elektronenpaares des Liganden mit den Akzeptororbitalen des Metalls ($\Delta E_{\sigma(a')}$) und mit dem Atomkern des Metalls (ΔE_{elstat}) zustande kommen.

Wie bereits bei den EDA-Ergebnissen erwähnt, kann eine Korrelation der Energieniveaus der höchstliegenden σ -Orbitale der Liganden mit den Wechselwirkungsenergien ΔE_{int} festgestellt werden. Abbildung 30 zeigt diese Korrelation nun graphisch.

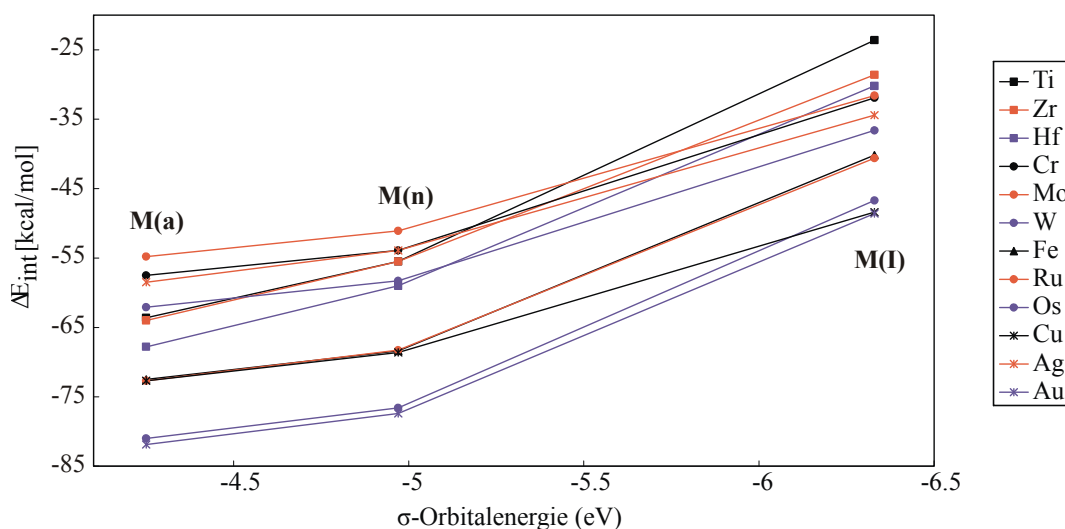


Abbildung 30 Korrelation von ΔE_{int} (in kcal/mol) für die M-L-Bindungen der verschiedenen Metall-Fragmente mit der Orbitalenergie des höchsten besetzten σ -Orbitals der freien Liganden (in eV).

Ein energetisch höher liegendes σ -Orbital verursacht demnach eine stärkere Wechselwirkung. Allerdings kreuzen sich einige der Linien und die Steigungen sind nicht einheitlich für die verschiedenen Metall-Fragmente. Daher muss für einen gegebenen Liganden ΔE_{int} nicht mit $\Delta E_{\sigma(a')}$ für verschiedene Metall-Fragmente korrelieren. Der ΔE_{int} -Wert des **Ti(n)**-Komplexes zum Beispiel (-55.5 kcal/mol, Tabelle 47) ist deutlich kleiner als der ΔE_{int} -Wert des **Cu(n)**-Komplexes (-68.6 kcal/mol, Tabelle 51), aber die σ -Orbitalwechselwirkung ist in ersterem Komplex wesentlich höher ($\Delta E_{\sigma(a')} = -51.3$ kcal/mol) als in letzterem ($\Delta E_{\sigma(a')} = -32.9$ kcal/mol). Daraus ergibt sich die Schlussfolgerung, dass der Unterschied in der Bindungsstärke nicht nur

durch Orbitalwechselwirkungen erklärt werden kann, sondern der elektrostatische Bindungsanteil hier den Trend bestimmt. Der ΔE_{elstat} -Wert für **Cu(n)** ist erheblich höher (-148.1 kcal/mol) als für **Ti(n)** (-112.0 kcal/mol). Dies kompensiert auch die im ersten Fall höhere Pauli-Repulsion ($\Delta E_{\text{Pauli}} = 124.4$ kcal/mol) gegenüber dem **Ti(n)**-Komplex ($\Delta E_{\text{Pauli}} = 115.3$ kcal/mol). Zusammen mit den Phosphankomplexen ist dies somit ein weiteres Beispiel, bei dem die Bindungsstärke durch den häufig bei der Diskussion vernachlässigten Bindungsanteil der elektrostatischen Wechselwirkung bestimmt wird.

5.6.4 Zusammenfassung

Der Vergleich der Tautomere nNHC, aNHC und IMID ergibt, dass das Imidazol 26.7 kcal/mol stabiler als das „normale“ C2-Carben nNHC ist, welches wiederum um 17.4 kcal/mol günstiger als das „anormale“ C4/C5-Carben aNHC berechnet wird. Die HOMOs der Carben-Spezies werden durch das σ -Elektronenpaar des Kohlenstoffatoms bestimmt, während das σ -Elektronenpaar des Stickstoffs im Imidazol das HOMO-1 stellt. Die Energien dieser Orbitale zeigen den Trend in der σ -Donorfähigkeit aNHC > nNHC >> IMID an, der sich in den Dissoziationsenergien aller Metallkomplexe widerspiegelt als **M(a)** > **M(n)** > **M(I)**. Die Metall-Ligand-Bindung wird nicht nur durch den von ΔE_{σ} dominierten Orbitalbeitrag bestimmt, sondern weist auch hohe elektrostatische Bindungsanteile auf. ΔE_{elstat} kann in einigen Fällen sogar den Trend der Dissoziationsenergien bestimmen. Die Bindungsanalyse der M-L-Bindungen zeigt relativ geringe Unterschiede für die drei Tautomere. Die π -Wechselwirkung ist in allen Komplexen relativ gering, kann aber sowohl aus L→M π -Donierung als auch M→L π -Rückdonierung bestehen, in Abhängigkeit von der elektronischen Struktur des Metall-Fragments. Der Vergleich der berechneten EDA-Daten mit Literaturwerten für die (CO)₅-PR₃-Komplexe mit M = Cr, Mo, W und R = Me, Cl zeigt, dass die Phosphanliganden schwächere σ -Donoren aber bessere π -Akzeptoren als die Carben-Liganden nNHC und aNHC in diesen Komplexen darstellen.

5.7 Untersuchung experimentell isolierter Übergangsmetallkomplexe

5.7.1 Einführung

Nach den systematischen Untersuchungen der vorangegangenen Kapitel stehen im Folgenden nun die Komplexe der Carbodiphosphorane im Fokus, die bereits synthetisiert und strukturell charakterisiert wurden. Intention ist hierbei die Beleuchtung der Bindungssituation in diesen Komplexen vor dem Hintergrund der bis hierher abgeleiteten Schemata. Dissoziationsenergien werden in diesem Kapitel im Anschluss an die vorangegangenen Diskussionen auf BP86-Niveau⁵⁰ angegeben.

5.7.2 (AuCl)₂-Komplex

Einer der wenigen bislang bekannten Komplexe, in denen ein Carbodiphosphoran als Vier-Elektronen-Donor wirkt⁵¹, wurde von Vicente und Mitarbeitern 2002 dargestellt und charakterisiert.^[43] Die Kristallstruktur des Komplexes **(AuCl)₂-1Ph** ist in Abbildung 31 gezeigt.

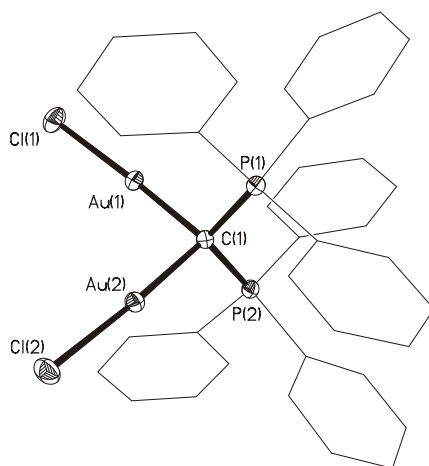


Abbildung 31 Schwingungsellipsoid-Darstellung (50% Wahrscheinlichkeit) der Kristallstruktur des Komplexes **(AuCl)₂-1Ph**.^[43] Die Phenylringe wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit schematisch dargestellt. Bindungsparameter finden sich in Tabelle 52.

⁵⁰ Wie in den methodischen Vorarbeiten gezeigt, ergeben BP_{II} und BP_{III} sehr ähnliche Dissoziationsenergien. Daher sind die Werte für Modell- und Realsysteme mit BP_{II} berechnet, da diese Methode effizienter ist. Die EDA-Daten für die Modellsysteme wurden auf BP_{III}-Niveau erhalten.

⁵¹ Der analoge Komplex **(AuMe)₂-1Me** wurde von Schmidbaur und Gasser schon 1976 aufgrund spektroskopischer Daten postuliert, konnte jedoch nicht strukturell belegt werden.^[264]

Tabelle 52 Bindungsparameter des Komplexes **(AuCl)₂-1Ph** und des Modellkomplexes **(AuCl)₂-1H** sowie Dissoziationsenergien (D_e , D_0^{298}) auf BPII-Niveau. Energien sind in kcal/mol, Abstände in Å und Winkel in Grad angegeben.

	(AuCl)₂-1H		(AuCl)₂-1Ph		
	BPI	MP2/def-SVP	BPI	MP2/def-SVP	Exp. ^[a]
d(Au-C)	2.088	2.088	2.106	2.090	2.078(3) 2.074(3)
d(Au-Au)	3.549	3.423	3.369	3.314	3.1432(2)
d(C-P)	1.769	1.739	1.801	1.763	1.776(3)
<(Au-C-Au)	116.3	110.1	106.2	104.9	98.4(2)
<(P-C-P)	117.5	117.7	119.7	115.9	117.30(15)
D_e (D_0^{298}) ^[a]	98.2 (82.0)		96.3 (77.5)		

[a] Kristallstrukturanalyse^[43]

[b] Aufgrund der geringen Unterschiede in den Geometrie wurden die Energien nicht für die MP2/def-SVP-Geometrien berechnet. Dissoziation erfolgte in $(\text{AuCl})_2 + \text{L}$.

Die wichtigsten Bindungsparameter dieses Komplexes sowie des Modellkomplexes **(AuCl)₂-1H** sind in Tabelle 52 gezeigt. Zusätzlich zur Standardmethode (BPI) wurden die Geometrien dieser Komplexe auch mit MP2/def-SVP berechnet. Aus der guten Übereinstimmung der beiden Niveaus kann geschlossen werden, dass BP86 die in diesen Molekülen vorherrschenden Wechselwirkungen korrekt beschreibt. Die experimentell ermittelten Au-C-Bindungslängen in **(AuCl)₂-1Ph** (2.078(3) und 2.074(3) Å) stimmen gut mit dem berechneten Wert des Modellkomplexes **(AuCl)₂-1H** (2.088 Å) überein, der theoretische Au-Au-Abstand (3.549 Å) ist jedoch signifikant länger als in der experimentellen Struktur (3.1432(2) Å). Eine Geometrieoptimierung von **(AuCl)₂-1H**, in welcher der Au-Au-Abstand auf den experimentellen Wert eingefroren wurde, ergab eine Struktur die energetisch nur wenig höher liegt (etwa 1 kcal/mol) als das energetische Minimum. Auch die Phenylgruppen im Realsystem haben einen Einfluss auf die Geometrie. Dies zeigt sich in **(AuCl)₂-1Ph**, das dem Modellsystem ähnliche Au-C-Bindungslängen aufweist, aber einen geringeren Au-Au-Abstand (3.369 Å). Sowohl der experimentelle als auch die berechneten Abstände sind recht groß für die von Vicente und Mitarbeitern vorgeschlagene aurophile Wechselwirkung.⁵²

⁵² Das Abstandskriterium für das Vorliegen einer aurophilen Wechselwirkung liegt üblicherweise bei etwa $3 \text{ Å} \pm 0.025 \text{ Å}$.

Dass diese in dem untersuchten Komplex vermutlich nicht vorliegt, wird im nächsten Abschnitt gezeigt. Die berechneten Dissoziationsenergien sind recht hoch und sprechen für eine starke Wechselwirkung des Carbodiphosphorans mit den AuCl-Fragmenten.

Eine Quantifizierung der Bindungsanteile im Modellkomplex **(AuCl)₂-1H** und dem bisher nicht bekannten NHC-Komplex **(AuCl)₂-2H** mit Hilfe der EDA findet sich in Tabelle 53. Die Daten zeigen, dass sowohl die intrinsische Wechselwirkung ΔE_{int} als auch die Dissoziationsenergie in **(AuCl)₂-1H** größer sind als in **(AuCl)₂-2H**. Der größte Unterschied zwischen den beiden Komplexen findet sich in der π -Wechselwirkung $\Delta E_{\pi\perp}(\text{b}_1)$, die für den Carbodiphosphoran-Komplex **(AuCl)₂-1H** mit 39.3% einen erheblich größeren Anteil an ΔE_{orb} ausmacht als in **(AuCl)₂-2H** mit 30.7%. Diese Wechselwirkung beruht auf der Einbindung des π -Elektronenpaares am Zentralatom in die Bindung zu den AuCl-Einheiten. Auffällig ist der große Unterschied in der Au-Au-Bindungslänge zwischen dem CDP- und dem NHC-Komplex von 91.2 pm.

Tabelle 53 EDA (BPIII) der Metall-Ligand-Bindung der Komplexe **(AuCl)₂-1H** und **(AuCl)₂-2H**, die unter Symmetriezwang (C_{2v}) optimiert wurden. Energiewerte sind in kcal/mol gegeben, Abstände in Å.

	(AuCl)₂-1H		(AuCl)₂-2H	
ΔE_{int}	– 127.4		– 108.7	
ΔE_{Pauli}	358.0		278.1	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	– 341.1	(70.3%)	– 265.2	(68.6%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	– 144.3	(29.7%)	– 121.7	(31.4%)
$\Delta E_{\sigma}(\text{a}_1)^{[b]}$	– 67.8	(47.0%)	– 74.8	(61.5%)
$\Delta E_{\delta}(\text{a}_2)^{[b]}$	– 9.8	(6.8%)	– 1.8	(1.5%)
$\Delta E_{\pi\perp}(\text{b}_1)^{[b]}$	– 56.7	(39.3%)	– 37.4	(30.7%)
$\Delta E_{\pi\parallel}(\text{b}_2)^{[b]}$	– 9.9	(6.9%)	– 7.7	(6.3%)
ΔE_{prep}	31.3		17.7	
$\Delta E_{\text{prep}}(\text{L})$	8.4		1.1	
$\Delta E_{\text{prep}}(\text{AuCl})_2$	22.9		16.6	
$\Delta E (= -D_e)$	– 96.1		– 91.0	
$d(\text{Au-C})$	2.077		2.102	
$d(\text{Au-Au})$	3.588		2.676	

[a] In Klammern ist der prozentuale Beitrag zur Summe $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$ angegeben.

[b] In Klammern ist der prozentuale Beitrag zu ΔE_{orb} angegeben.

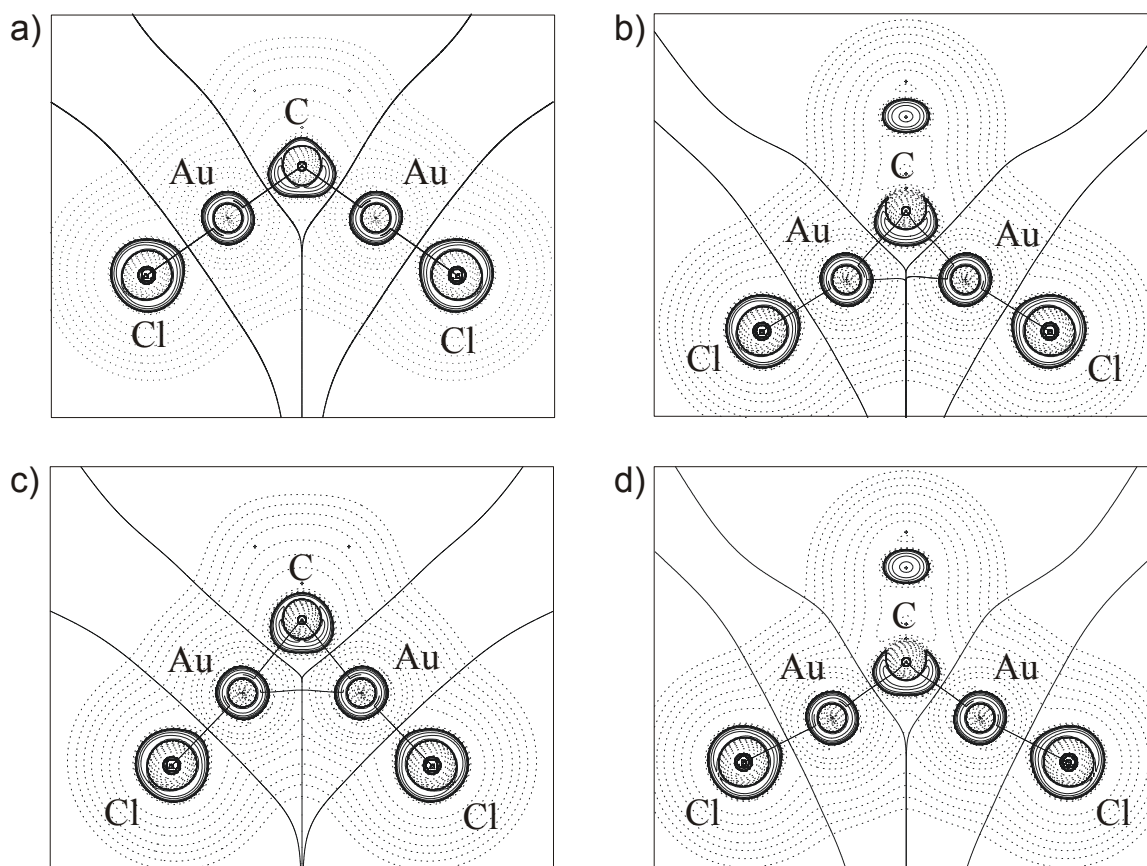


Abbildung 32 Laplacian (MPII) $\nabla^2\rho(r)$ des CDP- und NHC-Komplexes: (a) $(\text{AuCl})_2\text{-1H}$ optimierte Geometrie; (b) $(\text{AuCl})_2\text{-2H}$ optimierte Geometrie; (c) $(\text{AuCl})_2\text{-1H}$ mit dem kürzeren Au-Au-Abstand des NHC-Komplexes (275.0 pm) berechnet; (d) $(\text{AuCl})_2\text{-2H}$ mit dem längeren Au-Au-Abstand des CDP-Komplexes (342.3 pm) berechnet. Der Schnitt erfolgt jeweils durch die Au-C-Au-Ebene.

Weitere Einsichten in die Bindungssituation können aus der AIM-Analyse erhalten werden. Abbildung 32 zeigt den Laplacian von $(\text{AuCl})_2\text{-1H}$ und $(\text{AuCl})_2\text{-2H}$, der deutliche Unterschiede aufweist. Das Kohlenstoff-Donoratom in $(\text{AuCl})_2\text{-1H}$ zeigt zwei Gebiete mit Ladungsanhäufung ($\nabla^2\rho(r) < 0$, durchgezogene Linien), die zu den AuCl-Liganden ausgerichtet sind (Abb. 32a) während das Carben-Kohlenstoffatom in $(\text{AuCl})_2\text{-2H}$ nur eine verbreiterte Region mit Ladungsanhäufung aufweist (Abb. 32b). Darüber hinaus zeigt die letztere Verbindung einen Au-Au-Bindungspfad und den dazugehörigen ringkritischen Punkt, der in $(\text{AuCl})_2\text{-1H}$ nicht gefunden wird.

Die AIM-Ergebnisse geben Hinweise auf eine Gold-Gold-Bindung (aurophile Wechselwirkung) im Carben-Komplex, aber nicht im CDP-Komplex. Der berechnete Au-Au-Abstand in $(\text{AuCl})_2\text{-2H}$ ist erheblich kürzer als in $(\text{AuCl})_2\text{-1H}$. Die Geometrie des Carben-Komplexes $(\text{AuCl})_2\text{-2H}$ wurde zudem mit dem längeren Au-Au-Abstand

des CDP-Komplexes optimiert. Umgekehrt wurde die Geometrie von $(\text{AuCl})_2\text{-1H}$ auch mit dem kürzeren Au-Au-Abstand des Carben-Komplexes optimiert. Abbildung 32c zeigt, dass letztgenannte Struktur nun einen Au-Au-Bindungspfad aufweist, aber das Kohlenstoff-Donoratom seine beiden voneinander abgetrennten Bereiche der Ladungskonzentration in Richtung der Gold-Kohlenstoff-Bindung beibehält. Der Laplacian von $(\text{AuCl})_2\text{-2H}$, berechnet mit dem längeren Au-Au-Abstand (Abbildung 32d), zeigt keinen Au-Au-Bindungspfad mehr, aber immer noch ist ein verbreiteter Bereich mit Ladungskonzentration zu erkennen, der mit seinem Maximum auf den Mittelpunkt der Au-Au-Achse zuweist.

Die hier dargestellten Untersuchungen zur Bindungssituation im $(\text{AuCl})_2$ -Komplex des Carbodiphosphorans und des N-heterocyclischen Carbens weisen darauf hin, dass in $(\text{AuCl})_2\text{1R}$ beide AuCl-Fragmente durch die vier Valenzelektronen des C-Donoratoms gesättigt werden, während im $(\text{AuCl})_2\text{-2H}$ -Komplex eine zusätzliche Au-Au-Wechselwirkung nötig ist. Im Jahr 2006 konnte von Roesky und Mitarbeitern ein weiterer Au-Komplex mit analoger Bindungssituation $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_2(\text{C}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2)]$ isoliert werden.^[265]

5.7.3 Ag^+ -Komplexe

Von Prof. Petz und Mitarbeitern konnten die Ag^+ -Komplexe $[\text{Ag}(\text{H}^+\text{-1Ph})_2]^{3+}$ und $[\text{Ag}(\text{1Ph})_2]^+$ isoliert und strukturell charakterisiert werden. Besonders der trikationische Komplex ist für diese Arbeit von Interesse, da hier beide Elektronenpaare des CDPs in Bindungen involviert sind. Die Strukturen sind in Abbildung 33 gezeigt.

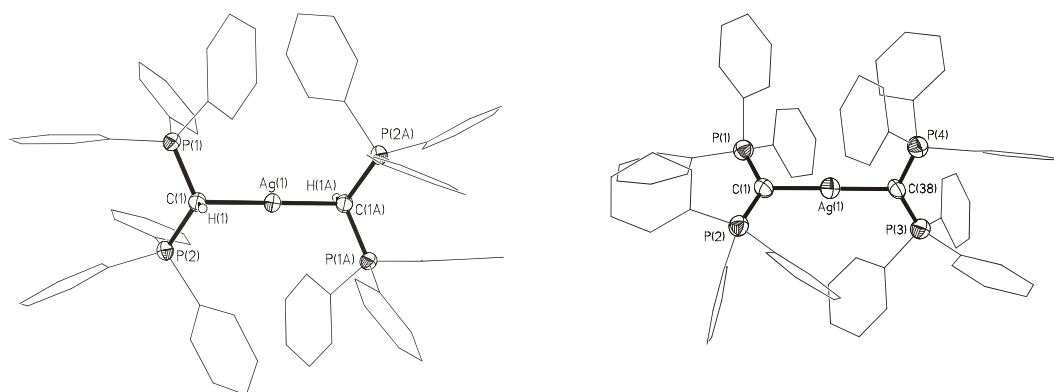


Abbildung 33 Schwingungsellipsoid-Darstellung (50% Wahrscheinlichkeit) der Kristallstrukturen des Tri-kations $[\text{Ag}(\text{H}^+\text{-1Ph})_2]^{3+}$ ^[14] und des Mono-kations $[\text{Ag}(\text{1Ph})_2]^+$ ^[259]. Die Phenylringe wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit schematisch dargestellt. Bindungsparameter finden sich in Tabelle 54.

Tabelle 54 Bindungsparameter der Komplexe $[\text{Ag}-(\text{H}^+-1\text{Ph})_2]^{3+}$ und $[\text{Ag}-(1\text{Ph})_2]^+$ sowie Dissoziationsenergien (D_e , D_0^{298}) auf BP-II-Niveau. Energien sind in kcal/mol, Abstände in Å und Winkel in Grad angegeben.

	$[\text{Ag}-(\text{H}^+-1\text{Ph})_2]^{3+}$		$[\text{Ag}-(1\text{Ph})_2]^+$	
	BPI	Exp. ^[a]	BPI	Exp. ^[b]
d(Ag-C)	2.234	2.184(5)	2.137 2.141	2.115(8) 2.134(7)
d(C-P)	1.830	1.770(7)	1.713 - 1.718	1.656(7) - 1.690(7)
d(C-H)	1.112	0.81(7)	-	-
<(C-Ag-C)	179.9	180.0	177.8	177.5(3)
<(P-C-P)	120.9	119.9(4)	122.9 / 124.5	128.5(5) / 129.1(5)
$D_e^{[c]} (D_0^{298})$	- 46.4 (- 65.4)		45.3 (26.5)	

[a] Kristallstrukturanalyse^[14]

[b] Kristallstrukturanalyse^[259]

[c] Dissoziation erfolgte in $[\text{Ag}-(\text{H}^+-1\text{R})]^{2+} + (\text{H}^+-1\text{R})$.

Die wichtigsten Bindungsparameter der experimentellen und berechneten Struktur sowie die Dissoziationsenergien sind in Tabelle 54 dargestellt.

Die berechneten Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Die Bindungssituation in $[\text{Ag}-(\text{H}^+-1\text{Ph})_2]^{3+}$ ist äußerst ungewöhnlich: Zwei protonierte CDP wirken als Elektronen-Donoren gegenüber Ag^+ und bilden so ein stabiles Triktion. Bemerkenswert ist, dass die NBO-Analyse (BP-II) für das Kohlenstoff-Donoratom in $[\text{Ag}-(\text{H}^+-1\text{Ph})_2]^{3+}$ immer noch eine negative Partialladung von -1.34 e angibt. Die verwandten Komplexe $[\text{AuX}(\text{HC}(\text{PPh}_3)_2)][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ mit $\text{X} = \text{Cl}$, C_6H_5 wurden von Laguna und Mitarbeitern isoliert und durch Kristallstrukturanalysen charakterisiert.^[53]

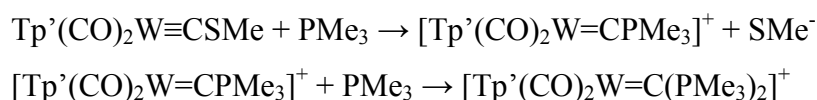
Mit der Isolation des Monokations $[\text{Ag}-(1\text{Ph})_2]^+$ gelang es erstmals einen Komplex darzustellen, in dem zwei Carbodiphosphorane als Liganden gegenüber einem Metall-Fragment wirken. Die berechneten Dissoziationsenergien zeigen, dass die Bindung im Vergleich zum $(\text{AuCl})_2$ -Komplex relativ schwach ist. Für den Komplex des protonierten CDPs wird gar eine stark negative Dissoziationsenergie berechnet. Diese Verbindung ist demnach nur kinetisch inert.

Nach der Diskussion der Gruppe 11-Komplexe, in denen jeweils zwei Bindungspartner am Carbodiphosphoran gebunden sind, folgt nun die Darstellung der wenigen Literatur-

beispiele, in denen der CDP-Ligand als Vier-Elektronen-Donor gegen nur ein Metall-Fragment wirkt.

5.7.4 $[\text{W}(\text{CO})_2\text{Tp}']^+$ -Komplex

Der bislang einzige isolierte Wolfram-Carbonylkomplex, der einen Carbodiphosphoran-Liganden trägt, wurde 1987 von Templeton und Mitarbeitern bei nukleophilen Substitutionsreaktionen an Alkylidenkomplexen zufällig entdeckt.^[41]



Die resultierende Struktur ist in Abbildung 34 dargestellt und die Bindungsparameter des Originalkomplexes $[\text{W}(\text{CO})_2\text{Tp}'\text{-1Me}]^+$ sowie des Modellkomplexes $[\text{W}(\text{CO})_2\text{Tp}\text{-1H}]^+$ sind zusammen mit den Dissoziationsenergien in Tabelle 55 gegeben.

Wie auch bei den bisher diskutierten Komplexen stimmen die berechneten und gemessenen Bindungslängen und -winkel sowohl für das Real- als auch das Modellsystem gut überein. Die Winkelsumme am CDP-Kohlenstoffatom verdeutlicht die Planarität aller Komplexe, auch wenn die berechnete $[\text{W}(\text{CO})_2\text{Tp}'\text{-1Me}]^+$ -Struktur leicht davon abweicht. Die berechneten Dissoziationsenergien sprechen wieder für eine starke Metall-Ligand-Bindung.

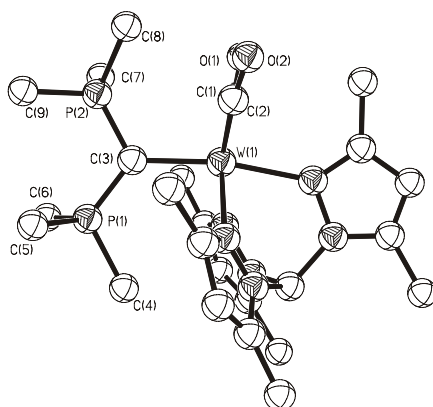


Abbildung 34 Kristallstruktur des Komplexes $[\text{W}(\text{CO})_2\text{Tp}'\text{-1Me}]^+$.^[41] Darstellung isotroper Parameter mit willkürlich gewähltem Radius, da anisotrope Parameter nicht in der Datenbank erhältlich waren. Bindungsparameter finden sich in Tabelle 55.

Tabelle 55 Bindungsparameter des Komplexes $[\mathbf{W}(\text{CO})_2\text{Tp}'\text{-1Me}]^+$ und des Modellkomplexes $[\mathbf{W}(\text{CO})_2\text{Tp-1H}]^+$ sowie Dissoziationsenergien (D_e , D_0^{298}) auf BPII-Niveau.

	$[\mathbf{W}(\text{CO})_2\text{Tp-1H}]^{+[\text{a}]}$	$[\mathbf{W}(\text{CO})_2\text{Tp}'\text{-1Me}]^{+[\text{b}]}$	
	BPI	BPI	Exp. ^[c]
d(W-C)	2.092	2.121	2.11 (1)
d(C-P)	1.741 / 1.749	1.794	1.75(2) / 1.77(1)
<(P-C-P)	123.6	114.1	114.5(8)
<(P-C-W)	119.4	124.4	126.2(8)
<(P-C-W)	117.0	121.2	119.3(8)
Winkelsumme ^[d]	360.0	359.7	360.0
$D_e(D_0^{298})$	73.6 (58.1)	68.9 (47.3)	

[a] Tp = $[\text{HB}(\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3)_3]^-$ Hydridotrispyrazolylborat.[b] Tp' = $[\text{HB}(\text{N}_2\text{C}_3\text{Me}_2\text{H})_3]^-$ Hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat.[c] Kristallstrukturanalyse^[41][d] Summe der Bindungswinkel am C_{CDP}.

Dies wird gestützt durch die Bindungsanalyse des Modellkomplexes $[\mathbf{W}(\text{CO})_2\text{Tp-1H}]^+$ die zusammen mit dem NHC-Komplex $[\mathbf{W}(\text{CO})_2\text{Tp-2H}]^+$ in Tabelle 56 gezeigt ist. Die stärkere Bindung im CDP-Komplex, die sich auch in der intrinsischen Bindungsstärke ΔE_{int} widerspiegelt, erwächst aus einem größeren Orbitalanteil an der Bindung. Bei den Beiträgen zu ΔE_{orb} zeigt sich, dass die π -Donierung des Liganden in $[\mathbf{W}(\text{CO})_2\text{Tp-1H}]^+$ etwa ein Drittel zu dieser Wechselwirkung beiträgt. Im Gegensatz dazu ist der π -Anteil in $[\mathbf{W}(\text{CO})_2\text{Tp-2H}]^+$ mit 21.3% signifikant kleiner. Bei der genaueren Betrachtung der beteiligten Orbitale zeigt sich, dass im CDP-Komplex nur $L \rightarrow M$ π -Donierung vorliegt, während beim NHC-Komplex auch Rückdonierungsanteile $M \rightarrow L$ auszumachen sind. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Kapitel 5.6.

Leider gelang bislang noch keine Synthese eines neutralen Wolframcarbonylkomplexes mit einem Carbodiphosphan-Liganden. Die Ergebnisse des weiter oben diskutierten $\text{W}(\text{CO})_5$ -Komplexes **W4-1Ph** und die Isolierung von $[\mathbf{W}(\text{CO})_2\text{Tp-1Me}]^+$ geben Hinweise auf mögliche Gründe für die bisherigen Fehlschläge. Anscheinend sind Lewis-Säure-Eigenschaften des Metall-Fragmentes wie im Kation $[\mathbf{W}(\text{CO})_2\text{Tp}]^+$ mit formaler d(4)-Elektronenkonfiguration am Zentralatom nötig, um beide Elektronenpaare des Carbodiphosphorans effektiv einzubinden.

Tabelle 56 EDA (BP III) der Metall-Ligand-Bindung in den Komplexen $[\text{W}(\text{CO})_2\text{Tp-1H}]^+$ und $[\text{W}(\text{CO})_2\text{Tp-2H}]^+$, die unter Symmetriezwang (C_s) optimiert wurden. Energiewerte sind in kcal/mol, Abstände in Å und Winkel in Grad angegeben.

	$[\text{W}(\text{CO})_2\text{Tp-1H}]^+$		$[\text{W}(\text{CO})_2\text{Tp-2H}]^+$	
ΔE_{int}	– 96.7		– 77.8	
ΔE_{Pauli}	198.4		148.1	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[\text{a}]}$	– 180.4	(61.1%)	– 155.2	(68.7%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[\text{a}]}$	– 114.7	(38.9%)	– 70.7	(31.3%)
$\Delta E_{\sigma}(\text{a}')^{[\text{b}]}$	– 77.6	(67.7%)	– 55.7	(78.7%)
$\Delta E_{\pi}(\text{a}'')^{[\text{b}]}$	– 37.1	(32.3%)	– 15.0	(21.3%)
ΔE_{prep}	20.4		9.0	
$\Delta E_{\text{prep}}(\text{L})$	12.4		8.0	
$\Delta E_{\text{prep}}([\text{W}(\text{CO})_2\text{Tp}]^+)$	8.1		1.0	
$\Delta E (= -D_e)$	– 76.3		– 68.8	
$d(\text{W-C})$	2.095		2.186	

[a] In Klammern ist der prozentuale Beitrag zur Summe $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$ angegeben.

[b] In Klammern ist der prozentuale Beitrag zu ΔE_{orb} angegeben.

Nach den bisherigen experimentellen Daten wird von Prof. Petz vermutet, dass bei der Umsetzung von **1Ph** mit $\text{W}(\text{CO})_6$ ein $\text{W}(\text{CO})_5$ -Komplex intermediär entsteht, jedoch nach Zugabe von THF sofort unter Abspaltung des Kations (**H**⁺)-**1H** zerfällt. Unterstützt wird dies durch die berechnete sehr hohe Protonenaffinität des Komplexes **W4-1Ph**, die mit 253.7 kcal/mol ähnlich hoch ist wie für die freien Carbodiphosphorane. Das freie π -Elektronenpaar am CDP im Komplex ist demnach leicht durch geringe Spuren an Protonen angreifbar.

5.7.5 $[\text{ReO}_3]^+$ -Komplex

Ein weiterer kationischer Komplex konnte 1994 von Sundermeyer und anderen hergestellt und charakterisiert werden. Dieser einzige bekannte Re-Komplex eines Carbodiphosphorans $[\text{ReO}_3\text{-1Ph}]^+$ ist in Abbildung 35 dargestellt. Bindungsparameter des synthetisierten Komplexes und eines Modellkomplexes $[\text{ReO}_3\text{-1H}]^+$ finden sich in Tabelle 57. Auch für diesen Komplex wird eine gute Übereinstimmung zwischen kristallographisch bestimmter und berechneter Struktur gefunden. Der Metall-Ligand-Abstand wird allerdings etwas zu lang berechnet.

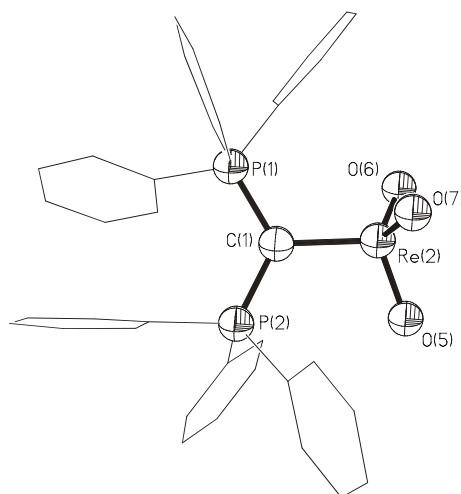


Abbildung 35 Kristallstruktur des Komplexes $[\text{ReO}_3\text{-1Ph}]^+$.^[11] Darstellung isotroper Parameter mit willkürlich gewähltem Radius, da anisotrope Parameter nicht in der Datenbank erhältlich waren. Die Phenylringe wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit schematisch dargestellt. Bindungsparameter finden sich in Tabelle 57.

Dennoch sind die Bindungsenergien für Real- und Modellsystem noch einmal signifikant höher als bei den Komplexen $[\text{W}(\text{CO})_2\text{Tp-1R}]^+$, die im vorangegangenen Abschnitt diskutiert wurden und liegen mit 182.1 kcal/mol für $[\text{ReO}_3\text{-1Ph}]^+$ und 153.1 kcal/mol für $[\text{ReO}_3\text{-1H}]^+$ in der Größenordnung starker kovalenter Bindungen.

Tabelle 57 Bindungsparameter des Komplexes $[\text{ReO}_3\text{-1Ph}]^+$ und des Modellkomplexes $[\text{ReO}_3\text{-1H}]^+$ sowie Dissoziationsenergien (D_e , D_0^{298}) auf BPII-Niveau. Energien sind in kcal/mol, Abstände in Å und Winkel in Grad angegeben.

	$[\text{ReO}_3\text{-1H}]^+$	$[\text{ReO}_3\text{-1Ph}]^+$	
	BPI	BPI	Exp. ^[a]
d(Re-C)	2.054	2.047	1.911(7)
d(C-P)	1.745	1.780 / 1.787	1.764(8) / 1.777(8)
<(P-C-P)	122.7	124.3	123.1(4)
<(P-C-Re)	118.7	117.9	118.4(4)
<(P-C-Re)	118.5	117.3	118.4(4)
Winkelsumme ^[b]	359.9	359.5	359.9
$D_e(D_0^{298})$	153.1 (139.2)	182.1 (165.0)	

[a] Kristallstrukturanalyse^[11]

[b] Summe der Bindungswinkel am C_{CDP} .

Die Ergebnisse einer Bindungsanalyse von $[\text{ReO}_3\text{-1H}]^+$ im Vergleich zu $[\text{ReO}_3\text{-2H}]^+$ ist in Tabelle 58 dargestellt. Diese zeigt große Werte für die Wechselwirkungsenergien ΔE_{int} , die gepaart mit den geringen Präparationsenergien hohe D_e -Werte ergeben. Im Vergleich zu den Komplexen des vorangegangenen Abschnitts sind die Orbitalanteile zur Bindung wiederum erhöht und erreichen für $[\text{ReO}_3\text{-1H}]^+$ 42.4% der attraktiven Wechselwirkung. Auch hier ist ein hoher π -Anteil der Bindung festzustellen, der allerdings mit 23.3% niedriger liegt als im $[\text{W}(\text{CO})_2\text{Tp-1H}]^+$. Die vergleichbare Größe von $\Delta E_{\pi(a'')}^+$ in $[\text{ReO}_3\text{-2H}]^+$ ist auf eine Synergie von $L \rightarrow M$ Donierung und $M \rightarrow L$ Rückdonierung zurückzuführen, während im CDP-Komplex wiederum nur π -Donierung vom Liganden zum Metall-Fragment festgestellt wird.

Die Bindungsanalyse eines neutralen isoelektronischen Komplexes $\text{WO}_3\text{-1H}$ findet sich ebenfalls in Tabelle 58. Auch wenn die Dissoziationsenergie mit 82.5 kcal/mol signifikant schwächer ist als im Rhenium-Komplex, zeigen sich doch Parallelen hinsichtlich der Bindungssituation mit einem hohen π -Anteil. Leider ist bislang keine Chemie des Wolframtrioxids in Lösung bekannt.

Die schon von Sundermeyer konstatierte σ - und π -Donierung des CDP-Liganden im Komplex $[\text{ReO}_3\text{-1Ph}]^+$ lässt sich mit diesen Daten demnach quantitativ belegen. Dies wird verdeutlicht durch die Möglichkeit, diesen Komplex in THF herzustellen und in

Tabelle 58 EDA (BPIII) der Komplexe $[\text{ReO}_3\text{-1H}]^+$, $[\text{ReO}_3\text{-2H}]^+$ und $\text{WO}_3\text{-1H}$ die unter Symmetriezwang (C_s) optimiert wurden. Energiewerte sind in kcal/mol gegeben, Abstände in Å.

	$[\text{ReO}_3\text{-1H}]^+$	$[\text{ReO}_3\text{-2H}]^+$	$\text{WO}_3\text{-1H}$
ΔE_{int}	– 174.9	– 153.7	– 96.4
ΔE_{Pauli}	202.2	172.3	164.1
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	– 217.1 (57.6%)	– 206.5 (63.4%)	– 166.8 (64.0%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	– 160.0 (42.4%)	– 119.4 (36.6%)	– 93.8 (36.0%)
$\Delta E_{\sigma(a')}^{[b]}$	– 122.6 (76.7%)	– 92.7 (77.6%)	– 77.1 (82.2%)
$\Delta E_{\pi(a'')}^{[b]}$	– 37.3 (23.3%)	– 26.8 (22.4%)	– 16.7 (17.8%)
ΔE_{prep}	19.8	10.7	13.9
$\Delta E_{\text{prep}}(\text{L})$	8.4	7.9	7.3
$\Delta E_{\text{prep}}(\text{M})$	11.3	2.8	6.6
$\Delta E (= -D_e)$	– 155.1	– 142.9	– 82.5
$d(\text{M-L})$	2.052	2.101	2.133

[a] In Klammern ist der prozentuale Beitrag zur Summe $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$ angegeben.

[b] In Klammern ist der prozentuale Beitrag zu ΔE_{orb} angegeben.

Acetonitril umzukristallisieren.^[11] Diese Lösungsmittel führen bei Reaktionspartnern, die das π -Elektronenpaar des CDP nicht effektiv einbinden, zu sofortiger Protonierung und dann meist zur Abspaltung des Liganden.

5.7.6 Nickelcarbonyl-Komplexe

Alle bislang in diesem Kapitel diskutierten Komplexe enthalten das Zentralatom in hoher Oxidationsstufe. Die bislang einzigen Carbodiphosphan-Komplexe, in denen das Metallatom eine niedrige Oxidationsstufe aufweist, stellen die Komplexe **Ni(CO)₂-1Ph** und **Ni(CO)₃-1Ph** dar (Abbildung 36), die von Petz und Weller isoliert werden konnten.⁵³ In einer gemeinschaftlichen Arbeit mit Uddin und Frenking^[42] wurden diese Komplexe bereits mit der CDA^[267] analysiert. Mit Hilfe der in dieser Arbeit eingesetzten Methodik können weitere Beiträge zum Verständnis dieser Verbindungen geliefert werden. Es wurden die Realsysteme zusammen mit Modellsystemen (**Ni(CO)₂-1H** und **Ni(CO)₃-1H**) berechnet, deren wichtigste Bindungsparameter sich in Tabelle 59 wiederfinden. Für die N-heterocyclischen Carbene konnten die analogen Komplexe **Ni(CO)₂-2Ad** und **Ni(CO)₂-2^tBu** von Nolan und Mitarbeitern isoliert werden.^[268] Auch Ni(CO)₃-Komplexe der NHC-Liganden sind bekannt.^[269,270]

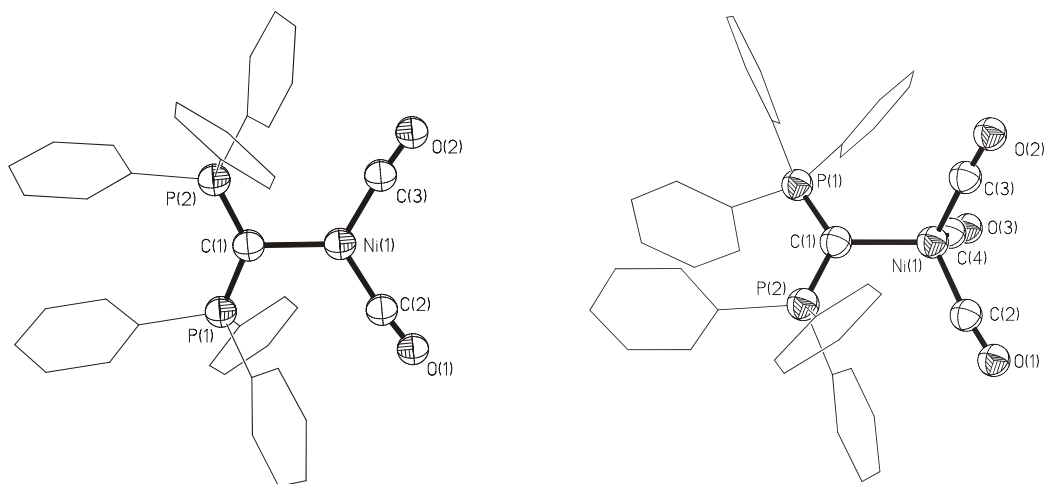


Abbildung 36 Kristallstrukturen der Komplexe **Ni(CO)₂-1Ph** (links) und **Ni(CO)₃-1Ph** (rechts).^[42] Darstellung isotroper Parameter mit willkürlich gewähltem Radius, da anisotrope Parameter nicht in der Datenbank erhältlich waren. Die Phenylringe wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit schematisch dargestellt. Bindungsparameter finden sich in Tabelle 59.

⁵³ Die Synthese von **Ni(CO)₃-1Ph** wurde schon einige Jahre zuvor von Kaska und Mitarbeitern beschrieben, allerdings ohne eine röntgenographische Charakterisierung.^[266]

Tabelle 59 Bindungsparameter der Komplexe **Ni(CO)₂-1Ph** und **Ni(CO)₃-1Ph** sowie der Modellkomplexe **Ni(CO)₂-1H** und **Ni(CO)₃-1H** und Dissoziationsenergien (D_e , D_0^{298}) auf BPII-Niveau. Energien sind in kcal/mol, Abstände in Å und Winkel in Grad angegeben.

	Ni(CO)₂-1H	Ni(CO)₂-1Ph		Ni(CO)₃-1H	Ni(CO)₃-1Ph	
	BPI	BPI	Exp. ^[a]	BPI	BPI	Exp. ^[b]
d(Ni-C _{CDP})	1.952	1.972	1.990(3)	2.054	2.126	2.110(3)
d(C-P)	1.692	1.696	1.676(3)	1.687	1.713	1.681(3)
					1.711	1.674(3)
<(P-C-P)	124.3	134.3	132.13(16)	121.4	125.3	124.58(19)
<(P-C-Ni)	112.8	112.6	112.81(13)	112.1	118.3	120.25(17)
<(P-C-Ni)	112.8	112.8	115.06(13)	112.0	108.9	115.16(16)
Winkelsumme ^[c]	349.9	359.7	360.0	345.5	352.5	360.0
D_e (D_0^{298})	38.3 (25.5)	33.2 (16.8)		25.5 (11.6)	19.2 (16.1)	
	35.2 ^[d]			22.3 ^[b]		

[a] Kristallstrukturanalyse^[42]

[b] Kristallstrukturanalyse^[42]

[c] Summe der Bindungswinkel am C_{CDP}.

[d] B3LYP/BSII-Werte aus Referenz^[42].

Die Bindungslängen und -winkel aller berechneten Strukturen sind in guter Übereinstimmung mit den Kristallstrukturdaten. Allerdings werden die Strukturen mit einer leichten Pyramidalisierung am C-Atom des Carbodiphosphoran-Liganden berechnet. Der Energieunterschied zwischen abgewinkelter und planarer Struktur liegt jedoch bei nur etwa 0.1 kcal/mol.⁵⁴ Auffällig ist der im Vergleich zu den kationischen Komplexen relativ kurze C-P-Abstand, der schon auf einen geringeren Abzug an Elektronendichte aus dieser Bindung hindeutet.

An dieser Stelle soll die Bindungsanalyse auf die Komplexe der C(0)-Verbindungen und des NHCs ausgeweitet werden. Zunächst erfolgt die Diskussion der EDA-Ergebnisse für die Ni(CO)₃-Komplexe anhand von Tabelle 60.

⁵⁴ BPII-Wert für Ni(CO)₃-1Ph.

Der NHC-Komplex **Ni(CO)₃-2H** zeigt die höchste Dissoziationsenergie, allerdings ist **Ni(CO)₃-3H** intrinsisch stärker gebunden. **Ni(CO)₃-1H** ist trotz ähnlicher Bindungsabstände deutlich schwächer gebunden, jedoch noch stärker als **Ni(CO)₃-5**. Der Kohlensuboxid-Komplex wäre dennoch ein lohnenswertes Objekt für experimentelle Untersuchungen, da die Rechnungen eine bislang für C₃O₂ nicht beobachtete η^1 -Koordination für diesen Komplex vorhersagen.

Bei der Betrachtung der einzelnen Bindungsbeiträge fällt der geringe π -Bindungsanteil für die C(0)-Verbindungen auf. Wie gegen ein gesättigtes Metall-Fragment zu erwarten, erwachsen die geringen Werte zwischen 2.1 und 3.6 kcal/mol für $\Delta E_{\pi(a'')}$ aus intrafragmentaler Relaxierung. Beim Komplex **Ni(CO)₃-2H** führt M \rightarrow L Rückdonierung zu etwas höheren π -Bindungsanteilen. Dennoch wird in allen Fällen die Bindung vom elektrostatischen Anteil ΔE_{elstat} bestimmt.

Tabelle 60 EDA (BPIII) der Metall-Ligand-Bindung der Komplexe einiger zweiwertiger C(0)-Verbindungen und des NHCs mit **Ni(CO)₃**. Alle Strukturen wurden unter Symmetriezwang (C_s) optimiert. Energiewerte sind in kcal/mol gegeben, Abstände in Å.

	CL ₂ =	1H	3H	5	2H
ΔE_{int}		– 35.5	– 50.1	– 14.4	– 47.0
ΔE_{Pauli}		95.7	122.8	59.3	129.3
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$		– 89.7 (68.4%)	– 120.9 (69.9%)	– 44.7 (60.8%)	– 127.1 (72.1%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$		– 41.5 (31.6%)	– 52.0 (30.1%)	– 28.9 (39.2%)	– 49.2 (27.9%)
$\Delta E_{\sigma(a')}^{[b]}$		– 38.4 (92.6%)	– 48.4 (93.2%)	– 26.8 (92.8%)	– 41.4 (84.1%)
$\Delta E_{\pi(a'')}^{[b]}$		– 3.1 (7.4%)	– 3.6 (6.8%)	– 2.1 (7.2%)	– 7.8 (15.9%)
ΔE_{prep}		8.7	13.6	7.6	8.8
$\Delta E_{\text{prep}}(\text{CL}_2)$		1.9	5.0	3.2	0.4
$\Delta E_{\text{prep}}(\text{Ni(CO)}_3)$		6.8	8.6	4.4	8.4
$\Delta E (= -D_e)$		– 26.8	– 36.4	– 6.7	– 38.1
d(Ni-L)		2.068	2.083	2.137	1.954

[a] In Klammern ist der prozentuale Beitrag zur Summe $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$ angegeben.

[b] In Klammern ist der prozentuale Beitrag zu ΔE_{orb} angegeben.

Tabelle 61 EDA (BPIII) der Metall-Ligand-Bindung der Komplexe einiger zweiwertiger C(0)-Verbindungen und des NHCs mit Ni(CO)₂. Alle Strukturen wurden unter Symmetriezwang (C_{2v}) optimiert, wobei die Liganden in der Ebene der Ni-CO-Bindungen liegen. Energiewerte sind in kcal/mol gegeben, Abstände in Å.

	$CL_2 =$	1H	3H	5 ^[a]	2H
ΔE_{int}		-43.5	-61.8	-24.3	-50.4
ΔE_{Pauli}		103.4	129.7	81.2	125.6
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[b]}$		-101.8 (69.3%)	-141.2 (73.7%)	-64.2 (60.9%)	-131.9 (74.9%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[b]}$		-45.1 (30.7%)	-50.3 (26.3%)	-41.3 (39.1%)	-44.1 (25.1%)
$\Delta E_{\sigma}(a_1)^{[c]}$		-32.0 (70.9%)	-34.4 (68.3%)	-28.4 (68.8%)	-31.3 (70.9%)
$\Delta E_{\delta}(a_2)^{[c]}$		-0.2 (0.5%)	-0.4 (0.8%)	-0.3 (0.6%)	0.1 (-0.3%)
$\Delta E_{\pi_L}(b_1)^{[b]}$		-6.8 (15.0%)	-6.9 (13.6%)	-4.1 (9.9%)	-8.1 (18.2%)
$\Delta E_{\pi_I}(b_2)^{[b]}$		-6.1 (13.6%)	-8.7 (17.4%)	-8.5 (20.7%)	-4.9 (11.1%)
ΔE_{prep}		6.8	14.3	6.9	5.8
$\Delta E_{\text{prep}}(CL_2)$		1.7	5.7	3.0	0.3
$\Delta E_{\text{prep}}(\text{Ni}(\text{CO})_2)$		5.1	8.5	3.9	5.5
$\Delta E (= -D_e)$		-36.7	-47.5	-17.4	-44.6
$d(\text{Ni-L})$		1.953	2.001	1.984	1.927

[a] $\eta^2(\text{C,C})$ -Koordination ist etwa 2 kcal/mol günstiger.

[b] In Klammern ist der prozentuale Beitrag zur Summe $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$ angegeben.

[c] In Klammern ist der prozentuale Beitrag zu ΔE_{orb} angegeben.

Weitere Einblicke ermöglicht die Analyse der Ni(CO)₂-Komplexe, die in Tabelle 61 gezeigt ist. Alle Liganden sind stärker an das Metall-Fragment gebunden als im Tricarbonylkomplex. Bei den C(0)-Verbindungen sind die ΔE_{int} -Werte 8.0 - 11.7 kcal/mol höher, während für den NHC-Komplex eine um 3.4 kcal/mol stärkere Bindung gefunden wird. Auch der Bindungsabstand wird in **Ni(CO)₂-2H** nur um 2.7 pm kürzer, während in den C(0)-Komplexen eine Verkürzung um 8.2 - 15.4 pm berechnet wird.

Neben einem etwas höheren elektrostatischen Anteil der Bindung in allen Ni(CO)₂-Komplexen gibt die Aufteilung des ΔE_{orb} -Terms Aufschlüsse zur Bindungssituation. Während sowohl der Anteil als auch der Absolutbetrag der σ -Bindung in allen Komplexen abnimmt,⁵⁵ ist der π -Bindungsanteil deutlich erhöht.

⁵⁵ Die Summe aus $\Delta E_{\sigma}(a_1)$ und $\Delta E_{\pi_I}(b_2)$ enthält die Orbitalwechselwirkungen, die in den Ni(CO)₃-Komplexen im Term $\Delta E_{\sigma}(a')$ zusammengefasst sind.

Obwohl die Größenordnungen für alle betrachteten Komplexe ähnlich sind, zeigt eine genauere Betrachtung der Wechselwirkungen, dass wie bereits in den vorangegangenen Abschnitten diskutiert im Komplex $\text{Ni(CO)}_2\text{-2H}$ $\text{M} \rightarrow \text{L}$ Rückbindung vorliegt. In den Komplexen $\text{Ni(CO)}_2\text{-1H}$, $\text{Ni(CO)}_2\text{-3H}$ und $\text{Ni(CO)}_2\text{-5}$ hingegen entsteht der Energiebeitrag $\Delta E_{\pi\text{L}}(\text{b}_1)$ durch $\text{L} \rightarrow \text{M}$ π -Donierung. Da die Nickelcarbonyl-Fragmente bereits relativ elektronenreich sind, ist der Anteil an π -Wechselwirkung erheblich geringer als in den kationischen Komplexen, die im vorangegangenen Abschnitt diskutiert wurden.

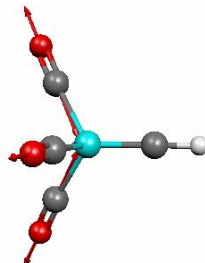
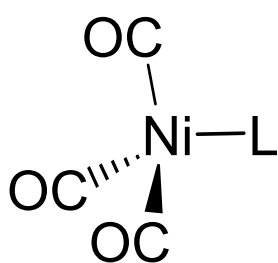
Auch die experimentellen Beobachtungen sprechen für einen π -Bindungsanteil in den Nickelcarbonylkomplexen, da sich $\text{Ni(CO)}_2\text{-1Ph}$ in THF handhaben lässt.^[42]

5.7.7 Berechnung elektronischer Ligandenparameter

In Fortführung der Diskussion der Ni(CO)_3 -Komplexe werden in diesem Abschnitt die von Crabtree, Eisenstein und Mitarbeitern eingeführten *computed electronic parameters* (CEP)^[271] für alle Ligandensysteme und eine Reihe von Substitutionsmustern diskutiert. Für die CEPs wird die vollsymmetrische CO-Streckschwingung eines Ni(CO)_3 -Komplexes des zu untersuchenden Liganden berechnet. In Anlehnung an die experimentell bestimmten *Tolman electronic parameters* (TEP), die von Tolman für die Phosphane eingeführt wurden,^[272] sollen die CEPs die Donorstärke eines Liganden quantifizieren (σ - und π -Bindungsanteile). Je kleiner die Wellenzahl der entsprechenden Schwingung, desto größer die Donorstärke des Liganden L.

Aufgrund der abweichenden Methodik, die in der Originalarbeit zu den CEPs benutzt wurde (B3PW91/DZ), war zunächst eine Korrelation zu der in dieser Arbeit verwendeten Methodik für die Berechnung von Schwingungsfrequenzen (BPI) nötig. Dazu wurden sieben Komplexe ausgewählt, die auch von Crabtree und Eisenstein berechnet wurden und die CEPs mit BPI bestimmt. Die Auftragung der entsprechenden Werte ergab eine Ausgleichsgerade mit guter Korrelation ($R = 0.9984$) und ermöglichte die Skalierung der eigenen berechneten Werte und einen direkten Vergleich mit den Daten in der Referenzarbeit.

Tabelle 62 Berechnung von CEPs (BPI, skaliert), TEPs, LEPs und Hammett-Konstanten σ_m für die untersuchten Verbindungen. Die Umrechnungsfaktoren wurden der Literatur entnommen.^[271]



L =	CEP [cm ⁻¹]	TEP ^[a] [cm ⁻¹]	LEP ^[b] [Volt]	σ_m ^[c]
<i>CH</i> ^{+[d]}	2282.2	2188.6	1.82	2.07
<i>OH</i> ^[d]	2084.9	1999.7	-0.64	0.08
<i>tBu</i> ^{+[d]}	2066.1	1981.8	-0.87	-0.11
<i>PH</i> ₃ ^[d]	2174.1	2085.2	0.47	0.98
<i>PMe</i> ₃	2156.5	2068.3	0.25	0.80
<i>PPh</i> ₃	2156.9	2068.7	0.26	0.81
<i>PMes</i> ₃	2144.8	2057.1	0.11	0.69
<i>PAd</i> ₃	2137.3	2049.9	0.01	0.61
<i>P(NMe₂)₃</i>	2153.0	2064.9	0.21	0.77
<i>PF</i> ₃ ^[d]	2198.1	2108.1	0.77	1.22
1H	2138.3	2050.9	0.02	0.62
1Me	2121.3	2034.6	-0.19	0.45
1Ph	2122.3	2035.6	-0.17	0.46
1Mes	2109.1	2022.9	-0.34	0.33
1Cy	2107.9	2021.7	-0.35	0.31
1THP	2108.2	2022.1	-0.35	0.32
1F	2166.5	2077.8	0.38	0.90
2H	2147.8	2060.0	0.14	0.72
2Me ^[d]	2142.5	2054.9	0.08	0.66
2tBu	2135.5	2048.2	-0.01	0.59
2Mes	2138.1	2050.7	0.02	0.62
2Ad	2129.6	2042.5	-0.08	0.53
2NMe₂	2138.9	2051.4	0.03	0.63
2F	2161.2	2072.8	0.31	0.85
3H	2123.1	2036.3	-0.16	0.47
3Me	2119.5	2032.8	-0.21	0.43
3Mes	2109.4	2023.2	-0.34	0.33
3NMe₂	2107.5	2021.4	-0.36	0.31
4Me	2110.0	2023.8	-0.33	0.33
5	2169.8	2081.0	0.42	0.94
6	2143.3	2055.6	0.09	0.67

[a] TEP = 0.9572*CEP + 4.081

[b] LEP (V) = 0.01246*CEP(cm⁻¹) - 26.619

[c] σ_m = 0.01008*CEP(cm⁻¹) - 20.934

[d] Werte, die zur Skalierung der mit BPI berechneten CEPs hin zur Literatur-Skala verwendet wurden.

Durch dieses Vorgehen war es auch möglich, die von den Autoren abgeleiteten Relationen der CEPs zu den Tolman-Parametern (TEP), den auf elektrochemisch abgeleiteten E_0 -Werten basierenden *Lever electronic parameters* (LEP)^[273,274] und den aus Ionisationskonstanten substituierter Benzoesäuren erhaltenen Hammett-Konstanten σ_m ^[275] für alle hier untersuchten Liganden zu berechnen. Tabelle 62 enthält nun die nach obigem Schema erhaltenen CEPs und die abgeleiteten Größen TEP, LEP und σ_m . Die Methode lässt sich auch für große Liganden noch anwenden.

Aufgrund der Abhängigkeiten der Größen voneinander genügt es, die CEPs zu diskutieren, die der besseren Übersichtlichkeit halber in Tabelle 63 aufsteigend sortiert erneut aufgeführt sind. Es zeigt sich, dass die CEPs recht gut mit den bislang abgeleiteten Ligandeneigenschaften der untersuchten Systeme korrelieren. Die nach der CEP-Skala stärksten Donoreigenschaften weisen die CDCs und die CDP-Liganden auf. Für Erstere ist das aminosubstituierte **3NMe₂** mit 2107.5 cm⁻¹ der stärkste Donorligand, während der sperrige Cyclohexylrest im CDP **1Cy** mit 2107.9 cm⁻¹ zu etwas niedrigeren CEPs führt als der Aminosubstituent in **1THP** (2108.2 cm⁻¹). Das einzige Tetraaminoallen in der Untersuchung **4Me** erweist sich mit 2110.0 cm⁻¹ ebenfalls als guter Donor. Weit schwächer auf der CEP-Skala sind die NHC-Liganden, mit **2Ad** als stärkstem Donor (2129.6 cm⁻¹) und die Phosphane (2137.3 cm⁻¹ für **PAd₃**). Das Phosphoranylidenketen **6** steht wie zu erwarten mit 2143.3 cm⁻¹ zwischen **1Ph** (2122.3

Tabelle 63 CEPs (BPI, skaliert) der untersuchten Liganden aus Ni(CO)₃-L Berechnungen aufsteigend sortiert.

L	CEP [cm ⁻¹]	L	CEP [cm ⁻¹]
3NMe₂	2107.5	2Mes	2138.1
1Cy	2107.9	1H	2138.3
1THP	2108.2	2Me	2142.5
1Mes	2109.1	6	2143.3
3Mes	2109.4	PMes₃	2144.8
4Me	2110.0	2H	2147.8
3Me	2119.5	PMe₃	2156.5
1Me	2121.3	PPh₃	2156.9
1Ph	2122.3	2F	2161.2
3H	2123.1	1F	2166.5
2Ad	2129.6	5	2169.8
2tBu	2135.5	PH₃	2174.1
PAd₃	2137.3	PF₃	2198.1

cm^{-1}) und **5** (2169.8 cm^{-1}). In Übereinstimmung mit den bisher berechneten Kriterien führen demnach sperrige Alkyl- oder Arylreste zu guten Donorliganden, übertroffen nur durch ausladende aminosubstituierte Analoga. Wie bei den Protonenaffinitäten führt auch bei den CEPs die Aminosubstitution des NHCs in **2NMe₂** nicht zu einer Verbesserung der Donoreigenschaften. Dies gilt auch für den Phosphanliganden **P(NMe₂)₃**. Die fluoridsubstituierten Liganden rangieren am anderen Ende der Skala als schwache Donorliganden.

Lässt man diese untypischen, halogenosubstituierten Liganden aus der Diskussion heraus, zeigen die Carbodiphosphorane eine große Spanne an CEPs (2107.9 cm^{-1} für **1Cy** bis 2138.3 cm^{-1} für **1H**) ebenso wie die Phosphane (2137.3 cm^{-1} für **PAd₃** bis 2174.1 cm^{-1} für **PH₃**), während die NHCs eine geringere Bandbreite aufweisen (2129.6 cm^{-1} für **2Ad** bis 2147.8 cm^{-1} für **2H**). Dies gibt einen Hinweis darauf, dass die Carbodiphosphorane mindestens ebenso vielseitige und durch die Reste an den PR_3 -Gruppen steuerbare Ligandeneigenschaften zeigen wie die NHC- und PR_3 -Liganden.

Die Liganden lassen sich am besten vergleichen, wenn das gleiche Substitutionsmuster vorliegt. Die Donoreigenschaften der methylsubstituierten Liganden zeigen den Trend **4Me** > **3Me** > **1Me** > **2Me** > **PMe₃**. Dies verspricht interessante Ligandeneigenschaften für die bislang noch nicht isolierten Tetraaminoallene und Carbodicarbene als starke Donorliganden.

Eine qualitative Betrachtung der Korrelation der CEPs mit den in Kapitel 5.3 berechneten Protonenaffinitäten zeigt, dass die beste Übereinstimmung mit der Summe aus erster und zweiter PA besteht.⁵⁶ Dies stützt den Anspruch der Autoren des CEP, diesen Parameter als Maßstab für die gesamten Donoreigenschaften (σ und π) eines Liganden zu nehmen.^[271] Dagegen konnte kein Term der EDA mit den Trends der CEPs korreliert werden.

Die CEP-Werte für die bislang nicht dargestellten Carbodiphosphorane **1Cy** und **1Mes** zeigen, dass diese vielversprechende Syntheseziele darstellen. Zudem wird der erst kürzlich dargestellte Ligand **1THP** als bislang am stärksten donierendes CDP

⁵⁶ Die Korrelation für **3NMe₂**, **1Cy**, **1THP**, **1Mes**, **3Mes**, **4Me**, **3Me**, **1Me**, **1Ph**, **3H**, **2Ad**, **2^tBu**, **2Mes**, **1H**, **2NMe₂**, **2Me**, **6**, **2H**, **2F**, **1F** und **5** ergibt $(1. + 2. \text{PA}) = 8911.7 - 4.0 \cdot \text{CEP}$ bei $R = -0.9665$.

berechnet. Auch die CDCs mit großen Alkyl- oder Arylresten sollten demnach vielversprechende Ligandeneigenschaften aufweisen und harren ihrer Synthese.

5.8 Carbodiphosphorane als Liganden in der Olefinmetathese

5.8.1 Motivation und Einführung in den Straub'schen Ansatz

In Anbetracht der vielversprechenden Ligandeneigenschaften, die im letzten Kapitel herausgearbeitet wurden, lag es nahe, das Verhalten der Carbodiphosphorane als Liganden in einem experimentell genutzten Katalysatorsystem zu untersuchen. Hier bot sich die Olefinmetathese mit Grubbs'schen Katalysatoren der zweiten Generation an, die bekanntermaßen substituierte NHC-Liganden tragen. Sowohl die herausragende praktische Bedeutung als auch die gründliche theoretische Untersuchung qualifizieren diesen Katalysezyklus als ideales System. Die aufgrund der zwei einsamen Elektronenpaare am Zentralatom erhöhte Donorfähigkeit der Carbodiphosphorane gegenüber den Carbenen ließ einen positiven Einfluss auf die Reaktivität erwarten.

Ein interessanter theoretischer Ansatz zur Erklärung der erhöhten Reaktivität der N-heterocyclischen Carbene im Vergleich zu Phosphanen als Liganden in den üblichen Ruthenium-Katalysatoren wurde von Straub vorgelegt.^[276,277] Er identifizierte drei Hauptfaktoren für die beobachtete Reaktivitätssteigerung durch NHCs:

1. Erhöhung der Barriere zur Phosphan-Dissoziation vom Startkomplex (**A**→**B** in Abb. 37). Entgegen der ursprünglichen Annahme führt das Ersetzen von PR_3 durch NHC zu einer Erhöhung der Barriere.^[278,279]
2. Existenz aktiver und inaktiver Carben-Konformationen. NHCs stabilisieren die aktiven Konformationen (**Cc** und **Cd** in Abb. 37)
3. Bildung eines stabilen Ruthenacyclobutans.

Ausgehend vom Reaktionsprofil (Abbildung 37), welches von Straub zum Beleg seiner Thesen verwendet wurde,^[276] erfolgte die Berechnung dieses Eröffnungsschrittes der Olefinmetathese mit $[\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{CH}_2)(\text{PR}_3)\text{L}]$ -Katalysatoren. Hierbei wurden als Steuerliganden (L) ungesättigte N-heterocyclische Carbene und Carbodiphosphorane mit experimentell eingesetzten sowie verkleinerten Resten verwendet.

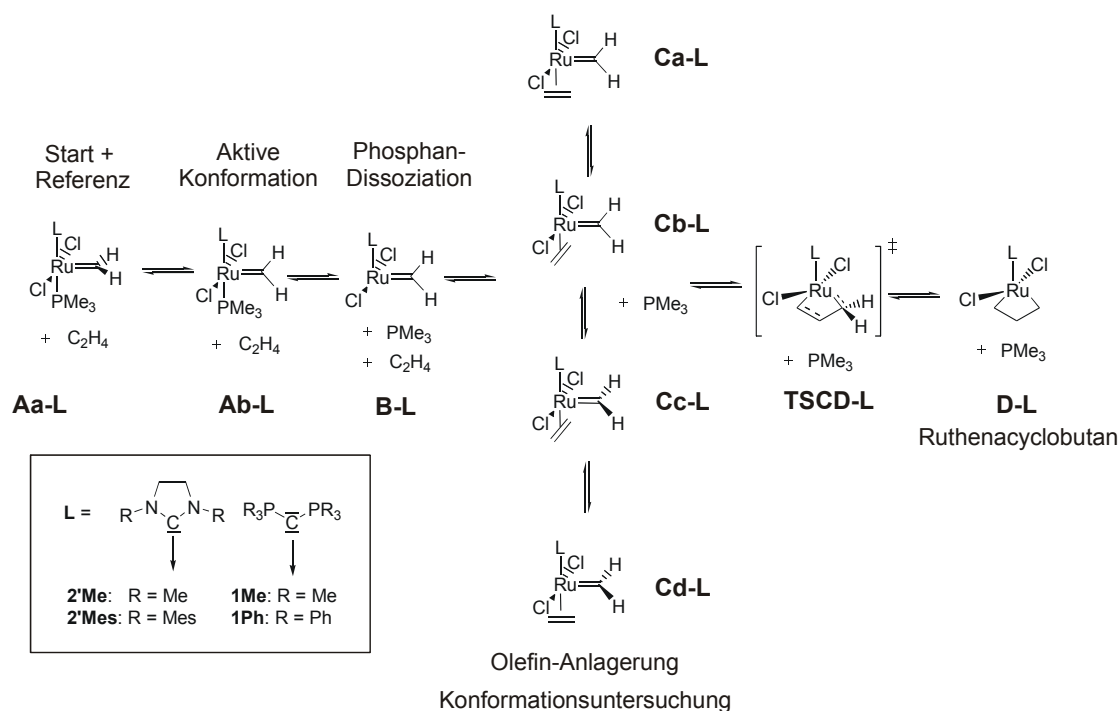


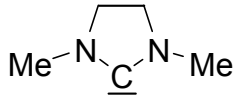
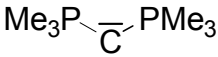
Abbildung 37 Reaktionsprofil für die Startreaktion der Olefinmetathese.

5.8.2 Energieprofil der Modellsysteme

Die Berechnung der Startschritte der Metathesereaktion unter Verwendung von Modell-Liganden (R = Me) ergab die in Tabelle 64 gegebenen Werte. Der Vergleich mit den Literaturwerten von Straub (B3LYP)^[276] ergibt einige vermutlich methoden- und basissatzbedingte Unterschiede, qualitativ bleibt das Reaktionsprofil jedoch gleich. Der Diskussion über die Trends seien kurz die Unterschiede zwischen der BP-II- und der MP-II-Energie vorangestellt. Die Wärmetönung der Gesamtreaktion (**A**→**D**) wird mit beiden Methoden sehr ähnlich berechnet, auch die Stabilisierung der Konformere ist vergleichbar. Erheblich größere Dissoziationsenergien werden jedoch für **1Me** als auch für **2'Me** mit MP-II für den Schritt **A**→**B** berechnet. Dies führt dazu, dass auf DFT-Niveau⁵⁷ die Assoziation des Olefins an den ungesättigten Rutheniumkomplex **B** als endergonische Reaktion beschrieben wird. Da die resultierenden Spezies **C** stabile Verbindungen darstellen, widerspricht dies der chemischen Intuition. DFT-Methoden berechnen demzufolge Verbindung **B** anscheinend als zu wenig stabil, was das

⁵⁷ Dieser Schluss gilt auch für die B3LYP-Werte von Straub.

Tabelle 64 Energieänderungen (BP, ΔE) und Freie Energieänderungen (ΔG) für die Startschritte der Metathesereaktion unter Verwendung von Modell-Liganden. In Klammern sind MPII-Werte angegeben. Alle Energien sind relativ zu **Aa** in kcal/mol gegeben.

L =									
	ΔE		ΔG		$\Delta G^{[a]}$	ΔE		ΔG	
Aa	0.0	(0.0)	0.0	(0.0)	0.0	0.0	(0.0)	0.0	(0.0)
Ab	-2.1	(-3.6)	-0.6	(-2.1)	0.6	-1.4	(-1.6)	-0.4	(-0.6)
B	20.9	(37.1)	8.5	(24.7)	9.9	26.6	(46.2)	12.7	(32.3)
Ca	13.9	(19.5)	15.7	(21.3)	17.0	14.8	(22.0)	16.5	(23.8)
Cb	→ Ca	→ Ca	→ Ca	→ Ca	18.3	18.4	(23.9)	19.4	(24.9)
Cc	15.3	(16.2)	16.6	(17.6)	17.9	12.6	(14.8)	14.3	(16.5)
Cd	→ D	→ D	→ D	→ D	n.c.	→ D	→ D	→ D	→ D
TSCD^[b]	18.8	(23.8)	19.1	(24.0)	18.2	19.1	(25.7)	19.6	(26.2)
D	3.2	(1.2)	4.7	(2.8)	9.8	-3.4	(-2.4)	0.0	(1.0)

[a] B3LYP/LACV3P**+/B3LYP/LACVP*-Werte aus Ref. [276].

[b] TSCcD für **2Me**; TSCaD für **1Me**. Verifiziert per IRC-Rechnung.

Reaktionsprofil verfälscht. Aus diesen Gründen zeigt das Diagramm in Abbildung 38 die MPII-Werte, welche im Weiteren diskutiert werden.

Das Reaktionsprofil zeigt einige Punkte, die der Erklärung bedürfen. Während das Fehlen eines Übergangszustandes **TSAB** für die Dissoziation eines Liganden nicht unüblich ist, kann die Abwesenheit⁵⁸ von **TSBC** mit der bekannten Diffusionskontrolle der Assoziation von Liganden an ungesättigte Übergangsmetallkomplexe erklärt werden.^[277] In diesem Fall liegt nur eine entropische aber keine enthalpische Barriere vor. Nicht alle mit B3LYP berechneten Konformationen für **C** werden auch mit BP86 gefunden. Die Konformation **Cd** ist wie in der zitierten Arbeit kein stationärer Punkt. Aufgrund der geringen Energiedifferenzen der Konformere stellt dies jedoch keinen qualitativen Unterschied der Hyperfläche dar.

⁵⁸ Beide Übergangszustände wurden gesucht, konnten jedoch nicht lokalisiert werden. Dies ist natürlich kein endgültiger Beweis gegen die Existenz der stationären Punkte aber in Übereinstimmung mit den Literaturbefunden.

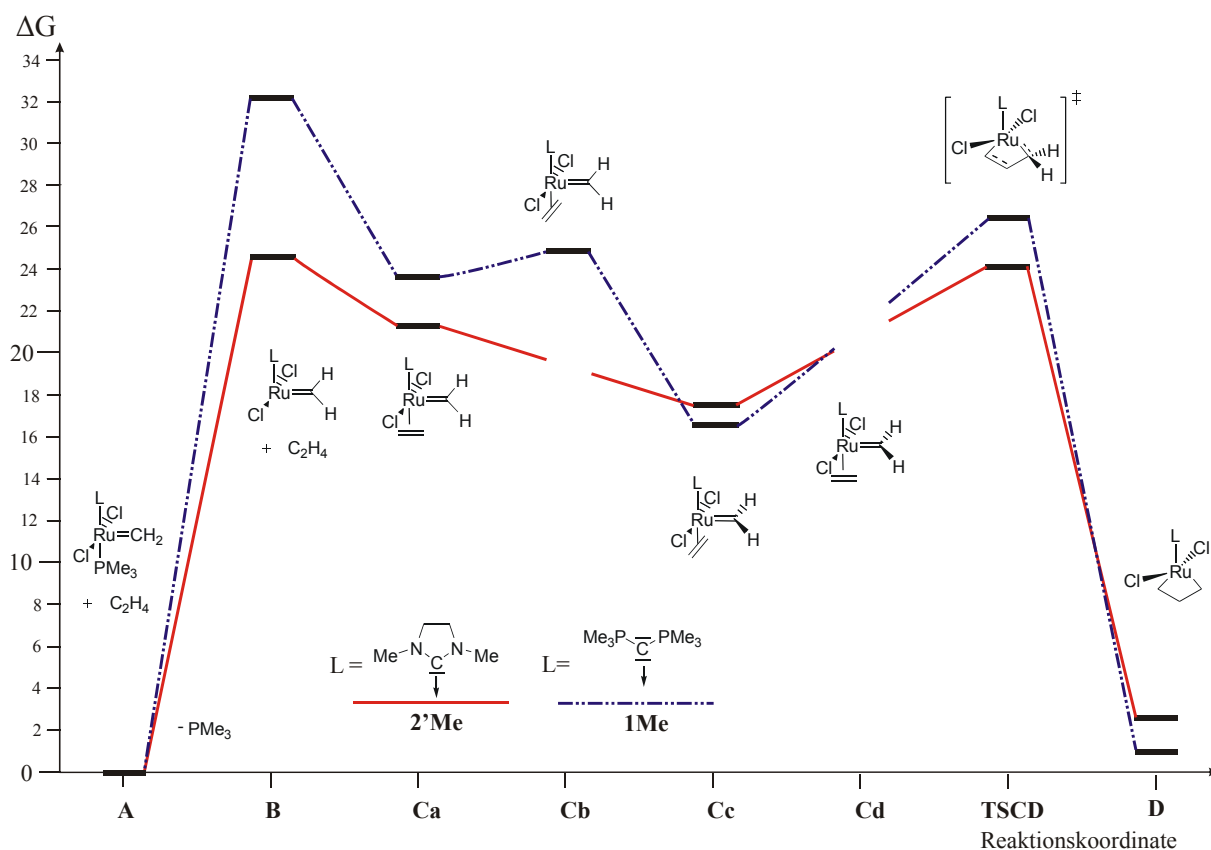


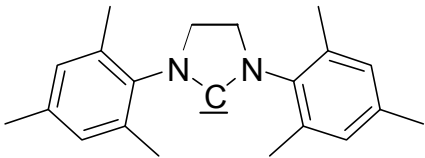
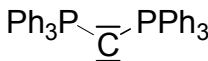
Abbildung 38 Energieprofil der Metathese mit Modell-Liganden. Energien sind in kcal/mol gegeben.

Schon der erste Schritt der betrachteten Reaktion (**A**→**B**) zeigt, dass das erste Kriterium für einen erfolgreichen Steuerliganden in der Metathese erfüllt ist: **1Me** zeigt eine höhere Barriere (32.3 kcal/mol) für die Phosphan-Dissoziation als **2'Me** (24.7 kcal/mol). Auch bei der Stabilisierung der Konformere von **C** wird ein weiteres Kriterium erfüllt, da die als aktiv erkannte Konformation **Cc** stark stabilisiert wird. Auch der etwas höher liegende Übergangszustand (**TSCD**) sollte eine mögliche Metathesereaktion mit **L = 1Me** nicht daran hindern im Ruthenacyclobutan **D-1Me** zu enden, welches wiederum gegenüber **D-2'Me** stabilisiert ist.

5.8.3 Energieprofil der Realsysteme

Es stellte sich die Frage, ob die im Modellsystem gewonnenen Erkenntnisse auch auf das experimentell eingesetzte System übertragen werden können. Die Energien für die Metathesereaktionen mit **2'Mes** und **1Ph** als Steuerliganden sind in Tabelle 65 gegeben. Zudem ist hier PMe_3 durch den erheblich größeren PCy_3 -Liganden ersetzt. Die MP/II-Werte sind in Abbildung 39 visualisiert.

Tabelle 65 Energieänderungen (BPII, ΔE) und Freie Energieänderungen (ΔG) für die Startschritte der Metathesereaktion unter Verwendung von realen Liganden. In Klammern sind MP/II-Werte angegeben. Alle Energien sind relativ zu **Aa** in kcal/mol gegeben.

L =									
	ΔE		ΔG		$\Delta G^{[a]}$	ΔE		ΔG	
A	0.0	(0.0)	0.0	(0.0)		0.0	(0.0)	0.0	(0.0)
B	20.6	(50.1)	4.6	(34.2)	0.0	20.0	(51.5)	1.9	(33.5)
Ca	→ D	→ D	→ D	→ D		7.7	(26.8)	4.8	(23.9)
Cb	17.9	(33.8)	15.4	(31.3)		→ Cc	→ Cc	→ Cc	→ Cc
Cc	12.8	(29.8)	10.9	(27.9)		4.9	(18.8)	1.1	(15.0)
Cd	→ D	→ D	→ D	→ D	4.6	→ D	→ D	→ D	→ D
D	-0.8	(10.2)	0.5	(11.5)	0.1	-6.4	(2.5)	-7.0	(1.8)

[a] B3LYP/LACV3P**+//B3LYP/LACVP*-Werte aus Ref. [276].

Aufgrund der hohen Zahl an Freiheitsgraden und der Größe der Systeme war keine Übergangszustandssuche mehr möglich, sodass **TSCD** in diesem Profil fehlt. Dennoch konnten erheblich mehr stationäre Punkte identifiziert werden als in der Referenzarbeit von Straub.^[276] Methodisch fällt auch hier wieder die schlechte Beschreibung der Energien von **1Ph** mit BP86 auf; ebenso zeigt sich für die Ethen-Assoziation (**B**→**C**) das gleiche Problem wie bei den Modellsystemen. Daher werden auch in diesem Abschnitt die MP2-Werte diskutiert.

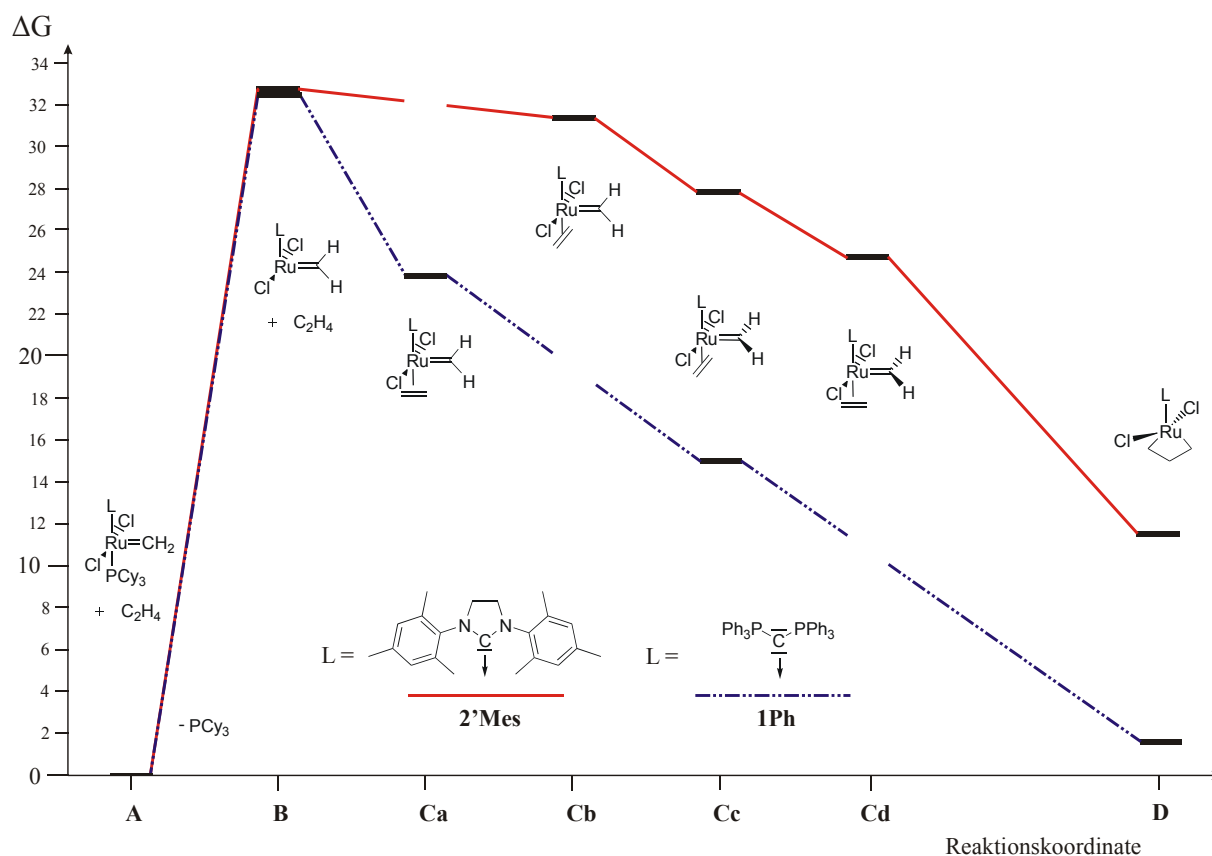


Abbildung 39 Energieprofil der Metathese mit realen Liganden. Energien sind in kcal/mol gegeben.

Das Energieschema für **1Ph** ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem des Modellsystems **1Me**. Lediglich Konformation **Cb** wird nicht gefunden. Der im Experiment eingesetzte NHC-Ligand **2'Mes** zeigt erheblich höher liegende Spezies im Energieprofil als das Modellsystem **2'Me**. Insbesondere die Phosphan-Dissoziation (**A-2'Me**→**B-2'Me**)⁵⁹ und die Thermodynamik der Gesamtreaktion (**A-2'Me**→**D-2'Me**) weisen darauf hin, dass sich Schlussfolgerungen, die mit Hilfe des Modellsystems gezogen werden, nicht ohne weiteres auf den realen Komplex übertragen lassen. Diese Beobachtung ist im Einklang mit den CEP-Berechnungen (Kapitel 5.7), die für **1Me** und **1Ph** sehr ähnliche Donoreigenschaften ausgeben, bei **2Me** und **2Mes** jedoch auf eine größere Donorstärke des letzteren Komplexes hindeuten. Im Vergleich zwischen CDPs und NHCs zeigt sich, dass **1Ph** die aktive

⁵⁹ Auch Straub stellte eine erhebliche Diskrepanz zwischen dem Modellkomplex **2'Me** und den experimentellen Daten für das Realsystem **2'Mes** an diesem Punkt fest.^[276]

Konformation **Cc** erheblich besser stabilisiert als **2'Mes**. Auch die Thermodynamik der Gesamtreaktion (**A-1Ph**→**D-1Ph**) ist um etwa 10 kcal/mol stärker exergonisch.

Somit zeigt sich auch für den real eingesetzten Liganden **1Ph**, dass die drei von Straub angeführten Faktoren für einen guten Steuerliganden in der Olefinmetathese erfüllt werden: (i) Hohe Barriere zur Phosphan-Dissoziation, (ii) Stabilisierung der aktiven Konformation und (iii) Stabilisierung des Ruthenacyclobutans. Zudem zeigt sich in vielen Fällen eine noch günstigere Energetik als bei den untersuchten NHC-Liganden, die auf der in Kapitel 5.5 diskutierten größeren Donorstärke der CDPs beruht.

5.8.4 Anregungen für Experimentatoren

Um experimentell eingesetzt werden zu können, müssen die entsprechenden Ruthenium-Komplexe stabil sein. Ein wichtiger Zerfallsweg – der Verlust des Steuerliganden aus Komplex **A** – wurde berechnet (Tabelle 66). Es zeigt sich, dass auf MP-II-Niveau alle Komplexe energetisch stabil gegen die untersuchte Dissoziation sind. Bemerkenswert ist, dass die BP-II-Werte zu der falschen Annahme führen würden, dass **A-1Ph** den Steuerliganden verlöre.

Die in diesem Kapitel angeführten Ergebnisse stellen keine rigorose Untersuchung der Gesamtreaktion der Olefinmetathese dar. Dazu fehlen unter anderem die weiterführenden Schritte, Nebenreaktionen, die Untersuchung einer breiteren Substratpalette und verschiedener Substitutionsmuster am Metallzentrum. Es konnte aber gezeigt werden, dass Carbodiphosphorane prinzipiell in der Lage sind, als Steuerliganden in der Olefinmetathese eingesetzt zu werden. Damit stellt sich die Herausforderung an die experimentell auf diesem Gebiet tätigen Wissenschaftler, die Überprüfung dieser *in-silico*-Vorschläge *in vitro* anzutreten.^[280]

Tabelle 66 Reaktionsenergien (ΔE) und Freie Reaktionsenergien (ΔG) für die Dissoziation des Steuerliganden **L** vom Startkomplex **A-L** in kcal/mol.

L	ΔE		ΔG	
	BP-II	(MP-II)	BP-II	(MP-II)
2'Me	30.6	(44.8)	14.9	(29.1)
2'Mes	29.4	(57.6)	14.6	(42.9)
1Me	21.5	(44.4)	4.0	(26.8)
1Ph	1.6	(47.7)	– 18.2	(28.0)

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Bindungssituation in Carbodiphosphoranen und analogen Molekülen aufgeklärt und die sich ergebende Reaktivität in Modellstudien und im Zusammenspiel mit experimentellen Untersuchungen berechnet. Als Leitthese diente hierbei die Beschreibung dieser Molekülklassen als donorstabilisierte, zweiwertige Kohlenstoff(0)-Verbindungen, die mit Hilfe verschiedener theoretischer Analysemethoden belegt werden konnte. Der Vergleich zu N-heterocyclischen Carbenen als typischen Vertretern zweiwertiger Kohlenstoff(II)-Verbindungen half dabei, die Carbodiphosphorane als Vertreter einer eigenständigen Stoffklasse herauszustellen.

Vor Beginn der Untersuchung waren methodische Vorarbeiten nötig, da im Rahmen früherer Arbeiten große Diskrepanzen zwischen Dichtefunktional- und störungstheoretischen Methoden zur Berechnungen der Dissoziationsenergien von Lewis-Säure-Addukten an Carbodiphosphorane gefunden wurden. Das Dichtefunktional BP86 zusammen mit einem *double- ξ* -Basissatz lieferte geringe Abweichungen im Vergleich zu röntgenographisch bestimmten Strukturen. Es zeigte sich, dass die Korrektheit der Elektronenbeugungsstruktur von $\text{C}(\text{PMe}_3)_2$ bezweifelt werden muss. Auch die wellenfunktionsbasierten Eigenschaften konnten zuverlässig mit BP86 berechnet werden, wenn ein *triple- ξ* -Basissatz zum Einsatz kam. Die Berechnung von Dissoziationsenergien jedoch wies große Abweichungen von hochkorrelierten Referenzmethoden (CBS-QB3, CCSD(T)) auf. Hier wurden verlässliche Daten mit MP2 im Zusammenspiel mit einem *triple- ξ* -Basissatz ohne BSSE-Korrektur errechnet, sodass diese Methode für Energieberechnungen von Hauptgruppen-Verbindungen zum Einsatz kam. In einigen Abschnitten wurden weitere methodische Arbeiten durchgeführt und so zeigte sich etwa, dass bei Berechnungen der Stärke von Metall-Ligand-Bindungen BP86-Energien zu bevorzugen sind.

In der Literatur wird die mögliche Beschreibung der Carbodiphosphorane als zweiwertige C(0)-Verbindungen erwähnt, doch die meisten Studien vergleichen Bindungssituation und Reaktivität mit den Carbenen. Diese Arbeit weist nun die erste systematische, theoretische Analyse der chemischen Bindung in den Carbodiphosphoranen auf und vergleicht sie zudem mit analogen Carbodicarbenen, Tetraaminoallenen, dem Kohlensuboxid und einem Vertreter der Phosphoranylidenketene. Zu diesem Zweck wurden auf Dichtefunktional-Methoden basierende Analysen und *ab-initio*-Energieberechnungen verwendet, um die vorgeschlagene Donor-Akzeptor-Sichtweise der C-P-Bindung zu prüfen. Alle Analysen stützen die Beschreibung der Carbodiphosphorane mit zwei einsamen Elektronenpaaren am Zentralatom. Diese werden hauptsächlich durch negative Hyperkonjugation mit den $\sigma^*(\text{P-R})$ -Bindungen stabilisiert. In den weiteren untersuchten Verbindungen zeigte sich eine etwas stärkere Delokalisierung des π -Elektronenpaars, jedoch ist die Elektronendichte hoch genug, um Reaktivitäten als C(0)-Verbindungen erwarten zu lassen. Die N-heterocyclischen Carbene hingegen zeigen sich in Abgrenzung dazu als zweiwertige Kohlenstoff(II)-Verbindungen, in denen das leere p-Orbital am Zentralatom durch π -Dichte der Stickstoffatome stabilisiert wird. Die P-C-Bindung in den Carbodiphosphoranen kann im Sinne eines Donor-Akzeptor-Bilds interpretiert werden. Jedoch zeigt die Bindung auch einen gewissen *shared-electron*-Charakter.

Die berechnete hohe Elektronendichte spiegelte sich in den berechneten Protonenaffinitäten und pK_a -Werten wider, die etliche der untersuchten Verbindungen als Superbasen ausweisen. Dabei stellen die Carbodicarbene die stärksten Basen dar, gefolgt von den Carbodiphosphoranen und den Tetraaminoallenen. Kohlensuboxid und Phosphoranylidenketen zeigen etwas geringere Basizitäten. Das zweifach protonierte Kohlensuboxid wird als thermodynamisch stabil berechnet und stellt ein interessantes Syntheseziel dar. Die N-heterocyclischen Carbene zeigen gleichermaßen hohe erste Protonenaffinitäten. Der wichtigste Faktor für die Basenstärke ist die Stabilisierung des entstehenden Kations. Die zweiten Protonenaffinitäten weisen deutlich auf die geringere Elektronendichte der Carbene im Vergleich zu den zweiwertigen C(0)-Verbindungen hin. Die Berechnung von pK_a -Werten bestätigte weitgehend die Trends der Gasphase und wies auf Extremwerte der Basizität in Lösung hin. Ein Nachteil dieser Eigenschaft sind die hohen experimentellen Anforderungen, insbesondere an das gewählte

Lösungsmittel. Für einige bislang unbekannte Substitutionsmuster der untersuchten Verbindungen zeigten die berechneten Daten, dass eine Synthese durchaus lohnenswert erscheint - insbesondere für die bis dato unbekannten Carbodicarbene.

Eine Untersuchung der Addukte von Carbodiphosphanen mit Lewis-Säuren der Hauptgruppen verdeutlichte das Potential, zwei Akzeptormoleküle binden zu können, auch wenn diese neutral und voluminöser als ein Proton sind. Rechnungen an ausgewählten Addukten zeigten, dass dies auch in geringerem Maße auf die analogen C(0)-Verbindungen zutrifft, jedoch nicht auf die Carbene. Die Berechnungen führten zur Isolierung des ersten Hauptgruppenadduktes eines Carbodiphosphorans, in dem beide freien Elektronenpaare in die Bindung mit einbezogen sind: $[(B_2H_5)-C(PPh_3)_2]^+$. Auch die Addukte mit Beryllium-Lewis-Säuren sollten thermodynamisch einer Synthese zugänglich sein.

Der systematische Vergleich von elektronenarmen und elektronenreichen Übergangsmetallkomplexen der Carbodiphosphorane und N-heterocyclischen Carbene zeigte die Unterschiede im Ligandenverhalten auf. Während beide Verbindungen starke σ -Donor-Eigenschaften aufweisen, sind nur die Carbene zur π -Rückbindung befähigt. Das Fehlen eines entsprechenden Akzeptororbitals am Carbodiphosphoran ist eine mögliche Erklärung für die bislang nicht geglückte Synthese von Gruppe-VI-Carbonylkomplexen. Gegenüber elektronenarmen Metallfragmenten können die Carbodiphosphorane jedoch durch eine zusätzliche π -Wechselwirkung als Vier-Elektronen-Donor wirken. In allen untersuchten Komplexen dominiert der elektrostatische Bindungsanteil.

Durch eine Zusammenarbeit inspiriert wurden neben den N-heterocyclischen Carbenen auch deren Tautomere untersucht und ein systematischer Vergleich von Modellkomplexen mit Hilfe der Energie-Dekompositions-Analyse durchgeführt. Die höhere Stabilität des Imidazols gegenüber den Carben-Tautomeren wird durch geringere Bindungsenergien der entsprechenden Komplexe zum Teil aufgehoben. Das C4/C5-Carben bildet dabei die stärksten Bindungen aus, stellt jedoch das energetisch ungünstigste Isomer. Alle drei Tautomere sind starke σ -Donoren, der π -Anteil in den Carben-Komplexen ist etwas höher, aber geringer als für die Carbodiphosphoran-Komplexe festgestellt. Auch in diesen Komplexen stellen die kovalenten Anteile nur etwa ein Drittel der attraktiven Wechselwirkung. Ein Vergleich mit literaturbekannten

Phosphan-Komplexen zeigt, dass jene schwächere σ -Donoren aber besser π -Akzeptoren als die Carbene sind.

Für einige experimentell bekannte Übergangsmetallkomplexe der Carbodiphosphorane wurden Dissoziationsenergien berechnet und Bindungsanalysen an Modellkomplexen durchgeführt. Dabei zeigte sich in den meisten Fällen eine gute Übereinstimmung zwischen berechneter und gemessener Struktur. Die meist sehr starken Bindungen werden durch eine Beteiligung beider Elektronenpaare des Carbodiphosphorans verursacht. Die Berechnung von Ligandenparametern aller untersuchten Moleküle als Funktion der symmetrischen CO-Streckschwingung in einem $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Komplex zeigte gute Übereinstimmung mit den Trends der Protonenaffinitäten. Die Spanne der für die Carbodiphosphorane berechneten Werte weist darauf hin, dass sich durch Variation der Phosphansubstitution die Ligandeneigenschaften über einen weiten Bereich einstellen lassen.

Als Testfall für die mögliche Anwendung eines Carbodiphosphoran-Liganden in der Katalyse wurden einige Schlüsselschritte der Olefin-Metathese ausgewählt. Der Vergleich mit berechneten und der Literatur entnommenen Werten für die N-heterocyclischen Carbene zeigte Unterschiede im Energieprofil auf, die auf eine mögliche Reaktivitätssteigerung üblicher Katalysatoren durch Einsatz der Carbodiphosphorane als Steuerliganden hinweisen.

Eine Schwierigkeit bei der Analyse der chemischen Bindung besteht im Fehlen von observablen Größen, anhand derer sich ein vorgeschlagenes Modell überprüfen lässt. Die Güte eines Modells zeigt sich damit in der Fähigkeit, die beobachteten Eigenschaften der Moleküle erklären zu können. Durch die Synergie theoretischer und experimenteller Arbeiten konnten für die Carbodiphosphorane und analogen Verbindungen einige Argumente gefunden werden, die belegen, dass die Beschreibung als zweiwertige, donorstabilisierte Kohlenstoff(0)-Verbindungen ein gutes Modell für diese Stoffklasse darstellt. Es steht zu hoffen, dass sich, inspiriert durch die Berechnungen, weitere experimentelle Beiträge zur Chemie dieser ungewöhnlichen Verbindungsklasse finden werden.

A Literaturverzeichnis

- [1] F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen, N. McKelvie, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 3539.
- [2] C. N. Matthews, G. H. Birum, *Acc. Chem. Res.* **1969**, 2, 373.
- [3] A. T. Vincent, P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 617.
- [4] W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 47, 391.
- [5] W. C. Kaska, Persönliche Mitteilung an G. Frenking, **2007**.
- [6] H. Schmidbaur, *Nach. Chem. Tech. Lab.* **1979**, 27, 620.
- [7] H. J. Bestmann, *Pure Appl. Chem.* **1980**, 52, 771.
- [8] A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 214.
- [9] D. G. Gilheany, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1339.
- [10] P. v. R. Schleyer, A. J. Kos, *Tetrahedron* **1983**, 39, 1141.
- [11] J. Sundermeyer, K. Weber, K. Peters, H. G. Von Schnering, *Organometallics* **1994**, 13, 2560.
- [12] O. I. Kolodiazhnyi, *Tetrahedron* **1996**, 52, 1855.
- [13] S. Marrot, T. Kato, F. P. Cossio, H. Gornitzka, A. Baceiredo, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 7607.
- [14] R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller, W. Petz, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 8206.
- [15] G. E. Hardy, J. I. Zink, W. C. Kaska, J. C. Baldwin, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 8001.
- [16] E. A. V. Ebsworth, T. E. Fraser, D. W. H. Rankin, O. Gasser, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 3508.
- [17] H. Schmidbaur, G. Hasslberger, U. Deschler, U. Schubert, C. Kappenstein, A. Frank, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 437.
- [18] U. Schubert, C. Kappenstein, B. Milewski-Mahrle, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 3070.
- [19] R. Appel, U. Baumeister, F. Knoch, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 2275.
- [20] A. T. Vincent, P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 582a.
- [21] I. V. Shevchenko, R. N. Mikolenko, E. Lork, G. V. Roschenthaler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2377.
- [22] E. Fluck, B. Neumueller, R. Braun, G. Heckmann, A. Simon, H. Borrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 567, 23.
- [23] H. Schmidbaur, T. Costa, B. Milewski-Mahrle, U. Schubert, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 557.
- [24] S. Marrot, T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 2660.
- [25] G. H. Birum, C. N. Matthews, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 3554.
- [26] G. Chioccola, J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* **1968**, 568.
- [27] P. J. Carroll, D. D. Titus, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 824.
- [28] W. Petz, C. Kutschera, S. Tschan, F. Weller, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1235.
- [29] T. A. Mastryukova, I. M. Aladzheva, I. V. Leont'eva, P. V. Petrovski, E. I. Fedin, M. I. Kabachnik, *Pure Appl. Chem.* **1980**, 52, 945.

-
- [30] C. Zybilla, G. Mueller, *Organometallics* **1987**, *6*, 2489.
- [31] F. K. Ross, W. C. Hamilton, F. Ramirez, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1971**, *27*, 2331.
- [32] B. Zimmer-Gasser, D. Neugebauer, U. Schubert, H. H. Karsch, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1979**, *34B*, 1267.
- [33] G. Zinner, G. Beck, W. P. Fehlhammer, N. Wiberg, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *368*, 23.
- [34] S. Lorenzo, C. Horn, D. Craig, M. Scudder, I. Dance, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 401.
- [35] W. Petz, C. Kutschera, M. Heitbaum, G. Frenking, R. Tonner, B. Neumüller, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1263.
- [36] H. Schmidbaur, C. E. Zybilla, D. Neugebauer, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 321.
- [37] K. Kubo, N. D. Jones, M. J. Ferguson, R. McDonald, R. G. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5314.
- [38] Petz, W., Neumüller, B. persönliche Mitteilung
- [39] H. Schmidbaur, C. Zybilla, D. Neugebauer, G. Mueller, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1985**, *40B*, 1293.
- [40] W. Petz, C. Kutschera, B. Neumüller, *Organometallics* **2005**, *24*, 5038.
- [41] A. E. Bruce, A. S. Gamble, T. L. Tonker, J. L. Templeton, *Organometallics* **1987**, *6*, 1350.
- [42] W. Petz, F. Weller, J. Uddin, G. Frenking, *Organometallics* **1999**, *18*, 619.
- [43] J. Vicente, A. R. Singhal, P. G. Jones, *Organometallics* **2002**, *21*, 5887.
- [44] I. V. Shevchenko, R. N. Mikolenko, A. N. Chernega, E. B. Rusanov, H. Grutzmacher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 195.
- [45] J. I. Zink, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 289.
- [46] A. F. Cuthbertson, C. Glidewell, D. C. Liles, *THEOCHEM* **1982**, *4*, 273.
- [47] C. Glidewell, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *159*, 23.
- [48] C. Glidewell, *THEOCHEM* **1978**, *87*, 273.
- [49] Y. P. Makovetskii, N. G. Feshchenko, A. N. Chernega, M. Y. Antipin, Y. T. Struchkov, *Zh. Obshch. Khim.* **1991**, *61*, 1075.
- [50] W. P. Jensen, H. Gehrke, D. R. Jones, I. H. Suh, R. A. Jacobson, *Z. Kristallogr.* **1996**, *211*, 829.
- [51] J. D. Walker, R. Poli, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1293.
- [52] G. Reck, *Private Mitteilung an CCDC* **2006**, CCDC 615841.
- [53] I. Romeo, M. Bardaji, M. C. Gimeno, M. Laguna, *Polyhedron* **2000**, *19*, 1837.
- [54] H. Schmidbaur, R. Herr, T. Pollok, A. Schier, G. Mueller, J. Riede, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3105.
- [55] D. R. Jones, C. Thone, S. Jäger, *Private Mitteilung an CCDC* **2004**, CCDC 242204.
- [56] T. A. Albright, P. Hofmann, A. R. Rossi, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1980**, *35B*, 343.
- [57] R. Tonner, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg **2001**.
- [58] S. Braverman, M. Cherkinsky, M. L. Birsa, in *Science of Synthesis (Houben-Weyl)*, Vol. 18 (Ed.: J. G. Knight), Georg Thieme Verlag, Stuttgart; New York, 2005, S. 282.
- [59] R. W. Saalfrank, in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Vol. E 19d (Ed.: M. Hanack), Georg Thieme Verlag, Stuttgart; New York, 1993, S. 667.

- [60] H. J. Bestmann, R. Zimmermann, in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Vol. E 1 (Ed.: M. Regitz), Georg Thieme Verlag, Stuttgart; New York, 1982, S. 752.
- [61] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 980.
- [62] W. C. Kaska, *Coord. Chem. Rev.* **1983**, 48, 1.
- [63] W. C. Kaska, K. A. O. Starzewski, D. A. Dixon, *Ylides and Imines of Phosphorous*, Wiley-Interscience, New York, 1993.
- [64] O. Diels, B. Wolf, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1906**, 39, 689.
- [65] G. Paiaro, L. Pandolfo, *Comments Inorg. Chem.* **1991**, 12, 213.
- [66] T. Kappe, E. Ziegler, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 529.
- [67] Gmelin, *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Vol. Kohlenstoff, C, Section 1, Syst. No. 14*, Verlag-Chemie, Weinheim, 1970.
- [68] W. T. Huntress, Jr., M. Allen, M. Delitsky, *Nature* **1991**, 352, 316.
- [69] A. Ellern, T. Drews, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 73.
- [70] W. Kirmse, *Carbene, Carbenoide und Carbenanaloga*, Verlag Chemie, 1969.
- [71] C. E. M. Strauss, S. H. Kable, G. K. Chawla, P. L. Houston, I. R. Burak, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 1837.
- [72] T. Kappe, in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Vol. E 15/3 (Ed.: H. Krof, E. Schaumann), Georg Thieme Verlag, Stuttgart; New York, 1993, S. 3119.
- [73] A. Papakondylis, A. Mavridis, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 6549.
- [74] T. Masiello, A. J. Voorhees, M. J. Abel, J. W. Nibler, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 3139.
- [75] J. Koput, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 320, 237.
- [76] R. Bertani, M. Casarin, L. Pandolfo, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 236, 15.
- [77] H. Lindenberger, R. Birk, O. Orama, G. Huttner, H. Berke, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1988**, 43, 749.
- [78] C. N. Matthews, G. H. Birum, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 5707.
- [79] N. Kuhn, H. Bohnen, T. Kratz, G. Henkel, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 1149.
- [80] H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Gompper, D. Lach, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 581.
- [81] E. Oeser, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 627.
- [82] R. Gompper, J. Schelble, C. S. Schneider, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3897.
- [83] M. J. Taylor, P. W. J. Surman, G. R. Clark, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2517.
- [84] W. L. Groeneveld, J. H. Visser, A. M. J. H. Seuter, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, 8, 245.
- [85] R. Appel, A. Hauss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 311, 290.
- [86] L. F. Dahl, L. B. Handy, J. K. Ruff, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 7327.
- [87] G. R. Lewis, I. Dance, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 299.
- [88] K. Dehnicke, F. Weller, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 158, 103.
- [89] H. Schmidbaur, P. Nusstein, *Organometallics* **1985**, 4, 344.
- [90] H. Schmidbaur, P. Nusstein, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1281.
- [91] T. Cantat, L. Ricard, P. Le Floch, N. Mezailles, *Organometallics* **2006**, 25, 4965.
- [92] P. Belanzoni, G. Giorgi, G. F. Cerofolini, A. Sgamellotti, *Theor. Chem. Acc.* **2006**, 115, 448.
- [93] K. Oefele, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 1032.
- [94] K. Oefele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12, P42.

-
- [95] H. W. Wanzlick, H. J. Schoenherr, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 154.
- [96] A. J. Arduengo, III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- [97] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.
- [98] K. J. Cavell, D. S. McGuinness, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 671.
- [99] R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5451.
- [100] V. Dragutan, I. Dragutan, L. Delaude, A. Demonceau, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 765.
- [101] F. E. Hahn, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1374.
- [102] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3844.
- [103] N. Kuhn, A. Al-Sheikh, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 829.
- [104] L. Cavallo, A. Correa, C. Costabile, H. Jacobsen, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5407.
- [105] S. Diez-Gonzalez, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 874.
- [106] H. Jacobsen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2006**, 2214.
- [107] M. D. Sanderson, J. W. Kamplain, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16514.
- [108] C. Heinemann, T. Muller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023.
- [109] C. Boehme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2039.
- [110] R. J. Sundberg, R. B. Martin, *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 471.
- [111] P. L. Arnold, S. Pearson, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 596.
- [112] G. Sini, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 602.
- [113] A. M. Magill, B. F. Yates, *Aust. J. Chem.* **2004**, *57*, 1205.
- [114] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **1926**, *79*, 361.
- [115] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **1927**, *84*, 457.
- [116] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, Chichester; New York; Weinheim, 1999.
- [117] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim ; New York, 2000.
- [118] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, 5th. Ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, N.J., 2000.
- [119] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, 1st. Ed., McGraw-Hill, New York, 1989.
- [120] W. Kutzelnigg, *Einführung in die theoretische Chemie*, VCH, Weinheim, 1975.
- [121] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, 2. Ed., Wiley, Chichester; New York; Weinheim, 2004.
- [122] V. Fock, *Z. Physik* **1930**, *61*, 126.
- [123] D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc* **1928**, *24*, 89.
- [124] D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc* **1928**, *24*, 111.
- [125] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1929**, *34*, 1293.
- [126] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 69.
- [127] G. G. Hall, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1951**, *205*, 541.
- [128] P.-O. Löwdin, *Adv. Chem. Phys.* **1959**, *2*, 207.
- [129] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 479.
- [130] J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968.
- [131] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
- [132] F. Weigend, M. Haser, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 331.

- [133] F. Weigend, M. Haser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 294, 143.
- [134] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **1964**, 136, 864.
- [135] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **1965**, 140, 1133.
- [136] O. V. Gritsenko, E. J. Baerends, *Theor. Chim. Acta* **1997**, 96, 44.
- [137] E. J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.* **2000**, 103, 265.
- [138] R. Stowasser, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3414.
- [139] W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 12974.
- [140] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1951**, 81, 385.
- [141] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **1980**, 45, 566.
- [142] S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200.
- [143] M. Ernzerhof, J. P. Perdew, K. Burke, *Int. J. Quant. Chem.* **1997**, 64, 285.
- [144] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
- [145] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822.
- [146] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- [147] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [148] J. P. Perdew, in *Electronic Structure of Solids* (Ed.: P. Ziesche, H. Eschrig), Akademie Verlag, Berlin, **1991**.
- [149] K. Burke, J. P. Perdew, Y. Wang, in *Electronic Density Functional Theory. Recent Progress and New Directions* (Ed.: J. F. Dobson, G. Vignale, M. P. Das), Plenum Press, New York, **1998**.
- [150] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 7221.
- [151] P. J. Stephens, J. F. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11623.
- [152] V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 1995.
- [153] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2257.
- [154] H. Hellmann, *J. Chem. Phys.* **1935**, 3, 61.
- [155] L. Kleinman, J. C. Phillips, *Phys. Rev.* **1959**, 82, 299.
- [156] G. Frenking, I. Antes, M. Böhme, S. Dapprich, A. W. Ehlers, V. Jonas, A. Neuhaus, M. Otto, R. Stegmann, A. Feldkamp, S. F. Vyboishchikov, in *Rev. Comput. Chem., Vol. 8* (Ed.: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), VCH Publishers, New York, 1996, S. 63.
- [157] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 563.
- [158] A. Einstein, *Ann. Phys.* **1905**, 17, 891.
- [159] P. A. M. Dirac, *Roy. Soc. Proc. A* **1928**, 117, 610.
- [160] J.-L. Heully, I. Lindgren, E. Lindroth, S. Lundquist, A.-M. Martensson-Pendrill, *J. Phys. B* **1986**, 18, 2799.
- [161] C. Chang, M. Pelissier, P. Durand, *Phys. Scr.* **1986**, 34, 394.
- [162] E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 4597.
- [163] T. Ziegler, *Theor. Chim. Acta* **1977**, 66, 333.
- [164] K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **1971**, 55, 1236.
- [165] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **1988**, 88, 899.
- [166] J. P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7211.
- [167] P.-O. Löwdin, *Adv. Phys.* **1956**, 5, 1.
- [168] A. E. Reed, F. J. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 4066.
- [169] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 735.

-
- [170] G. Frenking, N. Fröhlich, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717.
- [171] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, University of Oxford Press, Oxford, 1990.
- [172] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. Montgomery, J. A., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Gaussian 03, Revision D.01, Wallingford CT, **2004**.
- [173] C. Peng, P. Ayala, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 49.
- [174] R. Ahlrichs, M. Baer, M. Haeser, H. Horn, C. Koelmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165.
- [175] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
- [176] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Ohm, M. Haeser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652.
- [177] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Ohm, M. Haeser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283.
- [178] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119.
- [179] F. Weigend, *PCCP* **2006**, *8*, 1057.
- [180] F. Weigend, A. Kohn, C. Hattig, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 3175.
- [181] P. Deglmann, F. Furche, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9535.
- [182] P. Deglmann, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 511.
- [183] ADF2006.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.
- [184] C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. Te Velde, E. J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 391.
- [185] G. Te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. Van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comp. Chem.* **2001**, *22*, 931.
- [186] F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, in *Reviews In Computational Chemistry, Vol 15, Vol. 15*, Wiley-Vch, Inc, New York, 2000, S. 1.
- [187] J. G. Snijders, E. J. Baerends, P. Vernooijs, *At. Data Nucl. Data Tables* **1982**, *26*, 483.
- [188] J. Krijn, E. J. Baerends, *Fit Functions in the HFS-Method*, Internal Report (in Dutch), Vrije Universiteit Amsterdam, The Netherlands, 1984.
- [189] E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 9783.
- [190] E. van Lenthe, A. Ehlers, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 8943.
- [191] A. Berces, R. M. Dickson, L. Y. Fan, H. Jacobsen, D. Swerhone, T. Ziegler, *Comput. Phys. Commun.* **1997**, *100*, 247.

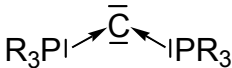
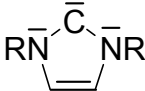
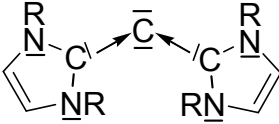
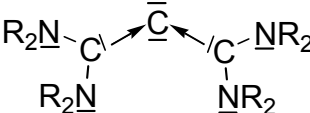
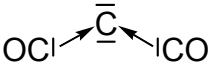
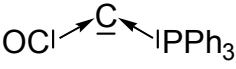
- [192] H. Jacobsen, A. Berces, D. P. Swerhone, T. Ziegler, *Comput. Phys. Commun.* **1997**, *100*, 263.
- [193] E. Keller, Freiburg, **1999**.
- [194] G. M. Sheldrick, SHELXTL-Plus, Release 4.2 for Siemens R3 Crystallographic Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison (WI), **1990**.
- [195] F. H. Allen, *Acta Crystallogr.* **2002**, *B58*, 380.
- [196] F. Weigend, R. Ahlrichs, *PCCP* **2005**, *7*, 3297.
- [197] S. Grimme, *The Journal of Chemical Physics* **2003**, *118*, 9095.
- [198] H.-J. Werner, P. J. Knowles, R. Lindh, F. R. Manby, M. Schütz, <http://www.molpro.net>, **2003**.
- [199] D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123.
- [200] C. Adamo, G. E. Scuseria, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 2889.
- [201] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [202] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
- [203] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- [204] D. E. Woon, T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358.
- [205] F. Jensen, T. Helgaker, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 3463.
- [206] F. Jensen, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 2459.
- [207] F. Jensen, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9234.
- [208] F. Jensen, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 7372.
- [209] F. Jensen, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 9113.
- [210] Die Basissätze für Bor sind noch nicht publiziert und wurden dankenswerterweise von Prof. Jensen auf Anfrage angefertigt.
- [211] D. Feller, K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 154.
- [212] J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski, G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 2822.
- [213] J. W. Ochterski, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 2598.
- [214] J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski, G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 6532.
- [215] J. A. Pople, M. Head-Gordon, D. J. Fox, K. Raghavachari, L. A. Curtiss, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 5622.
- [216] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1293.
- [217] A. G. Baboul, L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 7650.
- [218] A. M. Magill, K. J. Cavell, B. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8717.
- [219] P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, Molekel 4.3, Swiss Center for Scientific Computing, Manno (Schweiz), **2000-2002**.
- [220] R. F. W. Bader, AIMPAC, <http://www.chemistry.mcmaster.ca/aimpac>.
- [221] A. Krapp, Persönliche Mitteilung, **2006**.
- [222] F. Weigend, F. Furche, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12753.
- [223] S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.
- [224] M. D. Liptak, K. C. Gross, P. G. Seybold, S. Feldgus, G. C. Shields, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6421.
- [225] M. D. Liptak, G. C. Shields, *Int. J. Quantum Chem* **2001**, *85*, 727.
- [226] M. D. Liptak, G. C. Shields, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7314.

-
- [227] A. M. Toth, M. D. Liptak, D. L. Phillips, G. C. Shields, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 4595.
- [228] T. M. Gilbert, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2550.
- [229] S. Grimme, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4571.
- [230] Dank gilt Prof. Werner Massa, Prof. Einar Uggerud und Prof. Bernhard Neumüller für aufschlussreiche Hinweise zur Interpretation von Elektronenbeugungsdaten.
- [231] E. A. V. Ebsworth, T. E. Fraser, D. W. H. Rankin, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3494.
- [232] N. W. Mitzel, D. H. Brown, S. Parsons, P. T. Brain, C. R. Pulham, D. W. H. Rankin, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1767.
- [233] V. Jonas, G. Frenking, M. T. Reetz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8741.
- [234] M. Tanimoto, K. Kuchitsu, Y. Morino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43*, 2776.
- [235] J. J. Daly, P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc.* **1966**, 1703.
- [236] A. J. Arduengo, III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530.
- [237] M. W. Chase, Jr., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1998**, Monograph 9, 1.
- [238] S. Grimme, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 3067.
- [239] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand-Reinhold, New York, 1979.
- [240] A. Beste, O. Kramer, A. Gerhard, G. Frenking, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2037.
- [241] S. Erhardt, G. Frenking, *Chemistry-a European Journal* **2006**, *12*, 4620.
- [242] H. Schmidbaur, U. Deschler, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 2491.
- [243] M. Tafipolsky, W. Scherer, K. Ofele, G. Artus, B. Pedersen, W. A. Herrmann, G. S. McGrady, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5865.
- [244] J. Tortajada, G. Provot, J. P. Morizur, J. F. Gal, P. C. Maria, R. Flammang, Y. Govaert, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1995**, *141*, 241.
- [245] O. Gasser, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6281.
- [246] T. L. Amyes, S. T. Diver, J. P. Richard, F. M. Rivas, K. Toth, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4366.
- [247] E. D. Raczynska, M. Decouzon, J.-F. Gal, P.-C. Maria, K. Wozniak, R. Kurg, S. N. Carins, *Trends in Org. Chem.* **1998**, *7*, 95.
- [248] M. Decouzon, J. F. Gal, P. C. Maria, E. D. Raczynska, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1993**, *7*, 599.
- [249] B. Kovacevic, Z. B. Maksic, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1523.
- [250] R. Schwesinger, R. Link, P. Wenzl, S. Kossek, M. Keller, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 429.
- [251] R. Schwesinger, H. Schlemper, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1212.
- [252] R. Schwesinger, H. Schlemper, C. Hasenfratz, J. Willaredt, T. Dambacher, T. Breuer, C. Ottaway, M. Fletschinger, J. Boele, H. Fritz, D. Putzas, H. W. Rotter, F. G. Bordwell, A. V. Satish, G. Z. Ji, E. M. Peters, K. Peters, H. G. vonSchnering, L. Walz, *Liebigs Ann.* **1996**, 1055.
- [253] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry & Physics*, 76th. Ed., CRC Press, Inc., New York, 1995-1996.
- [254] J. Gottfriedsen, S. Blaurock, *Organometallics* **2006**, *25*, 3784.
- [255] W. Petz, F. Öxler, B. Neumüller, G. Frenking, R. Tonner, in *Vorbereitung* **2007**.
- [256] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, J. Kreutzberg, R. Boese, A. H. Maulitz, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2041.

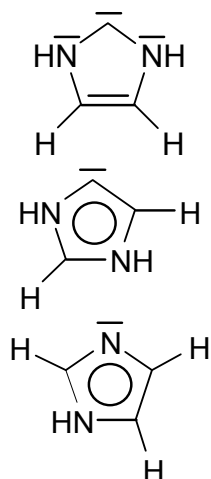
- [257] N. Kuhn, M. Steimann, G. Weyers, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1999**, 54, 427.
- [258] W. Petz, Persönliche Mitteilung, **2007**.
- [259] W. Petz, B. Neumüller, Persönliche Mitteilung, **2007**.
- [260] C. L. Janssen, I. M. B. Nielsen, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 290, 423.
- [261] M. Nonnenmacher, D. Kunz, F. Rominger, T. Oeser, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5647.
- [262] S. Grundemann, A. Kovacevic, M. Albrecht, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* **2001**, 2274.
- [263] G. Frenking, K. Wichmann, N. Fröhlich, J. Grobe, W. Golla, D. Le Van, B. Krebs, M. Lage, *Organometallics* **2002**, 21, 2921.
- [264] H. Schmidbaur, O. Gasser, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 542.
- [265] T. K. Panda, P. W. Roesky, P. Larsen, S. Zhang, C. Wickleder, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 7503.
- [266] W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, W. D. Korte, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 2847.
- [267] S. Dapprich, G. Frenking, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 9352.
- [268] R. Dorta, E. D. Stevens, C. D. Hoff, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10490.
- [269] R. Dorta, E. D. Stevens, N. M. Scott, C. Costabile, L. Cavallo, C. D. Hoff, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2485.
- [270] W. A. Herrmann, L. J. Goossen, G. R. J. Artus, C. Kocher, *Organometallics* **1997**, 16, 2472.
- [271] L. Perrin, E. Clot, O. Eisenstein, J. Loch, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 5806.
- [272] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313.
- [273] A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1271.
- [274] A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1980.
- [275] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 165.
- [276] B. F. Straub, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 6129.
- [277] B. F. Straub, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 204.
- [278] M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6543.
- [279] M. S. Sanford, M. Ulman, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 749.
- [280] Bei einer Präsentation dieser Ergebnisse im Rahmen des Heidelberg Forum of Molecular Catalysis 2007 bekundete Prof. A. Fürstner vom MPI Mülheim Interesse an der experimentellen Überprüfung dieser Thesen. Bis zur Veröffentlichung der Doktorarbeit lagen leider noch keine Resultate vor.
- [281] H. Schmidbaur, O. Gasser, M. S. Hussain, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 3501.
- [282] A. Wohlleben, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 428.
- [283] H. Schmidbaur, S. Schnatterer, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 1947.
- [284] H. Schmidbaur, T. Pollok, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1911.
- [285] W. Plass, M. Spahn, G. Heckmann, E. Fluck, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1992**, 47, 947.
- [286] R. Appel, K. Waid, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1981**, 36B, 131.
- [287] M. Soleilhavoup, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1245.
- [288] R. Appel, K. Waid, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 177.
- [289] A. P. Marchenko, G. N. Koidan, V. A. Oleinik, I. S. Zal'tsman, A. M. Pinchuk, *Zh. Obshch. Khim.* **1988**, 58, 1665.

- [290] E. Fluck, K. Lange, G. Heckmann, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1992**, 72, 49.
- [291] I. Shevchenko, *Chem. Commun.* **1998**, 1203.
- [292] H. Schmidbaur, R. Herr, C. E. Zybill, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 3374.
- [293] R. Appel, G. Erbeling, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2689.
- [294] R. Appel, U. Baumeister, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1980**, 35B, 513.
- [295] R. Appel, H. D. Wihler, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 2054.
- [296] H. Schmidbaur, T. Costa, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1982**, 37B, 677.
- [297] T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3457.
- [298] H. Schmidbaur, U. Deschler, D. Seyferth, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1982**, 37B, 950.
- [299] G. A. Bowmaker, R. Herr, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 3567.

B Bezeichner für die berechneten Moleküle

Molekül	Name und Bezeichner
	Carbodiphosphoran 1R (z.B. 1H für C(PH ₃) ₂)
	N-Heterocyclisches Carben 2R ; 2'R für gesättigte Systeme
	Carbodicarben 3R
	Tetraaminoallen 4R
	Kohlensuboxid 5
	Phosphoranylidenketen 6
Addukte von 1R-6 Konformere von 1R-6	A-1R, A-2R, ... (z.B. (H⁺)-1H für [H-C(PH ₃) ₂] ⁺ 3R(a), 3R(b), ...

Nomenklatur für Kapitel 5.6



nNHC. Im Komplex: (n), z.B. **Ti1(n)** für TiCl₄-nNHC

aNHC. Im Komplex: (a), z.B. **Ti1(a)** für TiCl₄-aNHC

IMID. Im Komplex: (I), z.B. **Ti1(I)** für TiCl₄-IMID

Metallkomplexe	
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \diagup \text{M} \diagdown \text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array} $	Ti1, Zr1, Hf1 für Gruppe-IV-(Cl) ₄ -Komplexe.
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{OC} \diagup \text{M} \diagdown \text{Cl} \\ \\ \text{OC} \end{array} $	Cr2, Mo2, W2 für Gruppe-VI-(CO) ₂ (Cl) ₂ -Komplexe
$ \begin{array}{c} \text{CO} \\ \\ \text{OC} \diagup \text{M} \diagdown \text{CO} \\ \\ \text{OC} \end{array} $	Cr3, Mo3, W3 für Gruppe-VI- (CO) ₄ -Komplexe
$ \begin{array}{c} \text{CO} \\ \\ \text{OC} \diagup \text{M} \diagdown \text{CO} \\ \\ \text{OC} \diagup \text{M} \diagdown \text{CO} \\ \\ \text{OC} \end{array} $	Cr4, Mo4, W4 für Gruppe-VI- (CO) ₅ -Komplexe
$ \begin{array}{c} \text{CO} \\ \\ \text{OC} \diagup \text{M} \diagdown \text{CO} \\ \\ \text{OC} \diagup \text{M} \diagdown \text{CO} \\ \\ \text{OC} \end{array} $	Fe5, Ru5, Os5 für Gruppe-VIII-(CO) ₄ -Komplexe
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \text{---} \text{M} \end{array} $	Cu6, Ag6, Au6 für Gruppe-XI- (Cl)-Komplexe

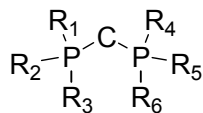
C Abkürzungsverzeichnis

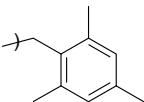
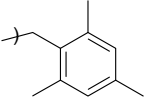
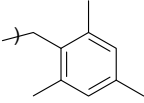
Abkürzung	Bedeutung
Ad	Adamantyl
AIM	<i>atoms in molecules</i>
AM	Arithmetischer Mittelwert
aNHC	anormales (C4/C5-gebundenes) NHC
BS	Basissatz
BSIE	Basissatz-Unvollständigkeitsfehler (<i>basis set incompleteness error</i>)
BSSE	Basissatz-Superpositionsfehler (<i>basis set superposition error</i>)
CDC	Carbodicarbene
CDP	Carbodiphosphoran
C-PCM	<i>conductor-like polarizable continuum model</i>
Cy	Cyclohexyl
D ₀	D _e + ZPE
D ₀ ²⁹⁸	D _e + ZPE + thermodynamische Korrekturen
D _e	Dissoziationsenergie
DAD	1,4-Diaza-1,3-dien
DFT	Dichtefunktionaltheorie
ECP	Effektives Kernpotential (<i>effective core potential</i>)
EDA	Energiedekompositionsanalyse
FC	<i>frozen core</i>
IMID	Imidazol
IRC	Intrinsische Reaktionskoordinate (<i>intrinsic reaction coordinate</i>)
KS	Kohn-Sham
KSA	Kristallstrukturanalyse
MAX	Absolutwert der maximalen Abweichung
Me	Methyl
Mes	Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)
MO	Molekülorbital
NBO	<i>natural bond orbital</i>
NHC	N-Heterocyclisches Carben
nNHC	normales (C2-gebundenes) NHC
PA	Protonenaffinität
Ph	Phenyl
PHCDP	P-heterocyclische CDPs
QMW	Quadratischer Mittelwert
R	Gaskonstante ($R = 8.31451 \text{ J/(K}^\circ\text{mol)}$)
RI	<i>resolution of the identity</i>
SCS	spinkomponenten-skaliert (<i>spin component scale</i>)
Tp	[HB(N ₂ C ₃ H ₃) ₃] ⁻ Hydridotrispyrazolylborat
Tp'	[HB(N ₂ C ₃ Me ₂ H) ₃] ⁻ Hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat
VE	Valenzelektronen
ZORA	<i>zeroth-order regular approximation</i>
BPI	BP86/def-SVP unter Nutzung der RI-Näherung. Benzol-Basissatz für PPh ₃ -Gruppen.
BPII	BP86/def2-TZVPP//BP86/def-SVP unter Nutzung der RI-Näherung. Bei Berechnung von NBO- und AIM-Daten ohne RI-Näherung.

BP86/TZ2P//BP86/TZ2P (ADF-Berechnungen)	BP86/TZ2P//BP86/TZ2P (ADF-Berechnungen)
MP2/def2-TZVPP//BP86/def-SVP unter Nutzung der RI-Näherung.	MP2/def2-TZVPP//BP86/def-SVP unter Nutzung der RI-Näherung.
Nullpunktsschwingungsenergie (<i>zero point energy</i>)	Nullpunktsschwingungsenergie (<i>zero point energy</i>)

D Anhang

Tabelle D1-1 NMR-chemisch charakterisierte acyclische Carbodiphosphorane.



R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	Referenz
Me	Me	Ph	Me	Me	Ph	[281]
Me	Ph	Ph	ⁱ Pr	Ph	Ph	[282]
Me	o-Xylyl	o-Xylyl	Me	o-Xylyl	o-Xylyl	[283]
Me	Ph	Ph		Ph	Ph	[242]
	Ph	Ph		Ph	Ph	[242]
Cyclopropyl	Ph	Ph	Me	Ph	Ph	[284]
Me	NMe ₂	NMe ₂	NMe ₂	NMe ₂	NMe ₂	[22]
Me	n-Bu	NMe ₂	NMe ₂	NMe ₂	NMe ₂	[285]
Me	NMe ₂	NMe ₂	n-Bu	NMe ₂	NMe ₂	[285]
NMe ₂	Ph	Ph	NMe ₂	Ph	Ph	[286]
NEt ₂	Ph	Ph	NEt ₂	Ph	Ph	[286]
NPr ₂	Ph	Ph	NPr ₂	Ph	Ph	[286]
N(n-Bu) ₂	Ph	Ph	N(n-Bu) ₂	Ph	Ph	[286]
F	N ⁱ Pr ₂	N ⁱ Pr ₂	H	N ⁱ Pr ₂	N ⁱ Pr ₂	[287]
H	N ⁱ Pr ₂	N ⁱ Pr ₂	H	N ⁱ Pr ₂	N ⁱ Pr ₂	[287]
Cl	Ph	Ph	Cl	Ph	Ph	[288]
F	NMe ₂	NMe ₂	F	NMe ₂	NMe ₂	[22]
F	Ph	Ph	F	Ph	Ph	[22]
Cl	NMe ₂	NMe ₂	NMe ₂	NMe ₂	NMe ₂	[19]
Cl	NMe ₂	NMe ₂	Cl	NMe ₂	NMe ₂	[289]
Cl	NEt ₂	NEt ₂	Cl	NEt ₂	NEt ₂	[289]
Cl	NPr ₂	NPr ₂	Cl	NPr ₂	NPr ₂	[289]
OMe	NMe ₂	NMe ₂	Me	NMe ₂	NMe ₂	[290]
OEt	NMe ₂	NMe ₂	Me	NMe ₂	NMe ₂	[290]
OPr	NMe ₂	NMe ₂	Me	NMe ₂	NMe ₂	[290]
O-nBu	NMe ₂	NMe ₂	Me	NMe ₂	NMe ₂	[290]
OPh	NMe ₂	NMe ₂	Me	NMe ₂	NMe ₂	[290]
(CF ₃) ₂ CO	NMe ₂	NMe ₂	(CF ₃) ₂ CO	NMe ₂	NMe ₂	[291]
(CF ₃) ₂ CO	NEt ₂	NEt ₂	(CF ₃) ₂ CO	NEt ₂	NEt ₂	[291]
(CF ₃) ₂ CO	Ph	Ph	(CF ₃) ₂ CO	Ph	Ph	[21]
(CF ₃) ₂ SO	Ph	Ph	(CF ₃) ₂ SO	Ph	Ph	[21]
1,2-Phenyl	Me	Ph	1,2-Phenyl	Me	Ph	[21]
Me	Me	Me	Ph	Ph	Ph	[292]
Et	Et	Et	Ph	Ph	Ph	[293]

n-Pr	n-Pr	n-Pr	Ph	Ph	Ph	[293]
n-Bu	n-Bu	n-Bu	Ph	Ph	Ph	[293]
Me	Me	Ph	Ph	Ph	Ph	[292]
Me	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	[292]
NMe ₂	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	[294]
NEt ₂	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	[294]
NPr ₂	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	[294]
N(n-Bu) ₂	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	[294]
Piperidin	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	[294]
NMe ₂	NMe ₂	NMe ₂	Ph	Ph	Ph	[19]
NMe ₂	NMe ₂	NEt ₂	Ph	Ph	Ph	[19]
NMe ₂	NEt ₂	NEt ₂	Ph	Ph	Ph	[19]
NEt ₂	NEt ₂	NEt ₂	Ph	Ph	Ph	[19]
Cl	NEt ₂	NEt ₂	Ph	Ph	Ph	[19]
Cl	NMe ₂	NMe ₂	Ph	Ph	Ph	[19]
Cl	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	[295]
Me	Ph	Ph	C(PPh ₃) ₂	Ph	Ph	[296]
Cl	N ⁱ Pr ₂	N ⁱ Pr ₂	Aryl ₄	N ⁱ Pr ₂	N ⁱ Pr ₂	[297]
Ferrocenyl	Ph	Ph	Ferrocenyl	Ph	Ph	[298]

Tabelle D1-2 NMR-chemisch charakterisierte cyclische Carbodiphosphorane.

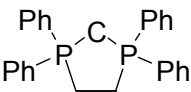
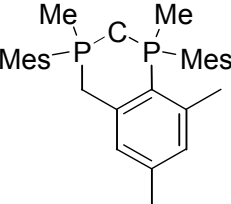
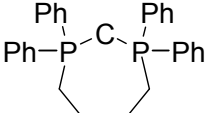
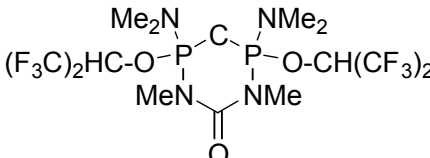
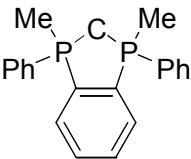
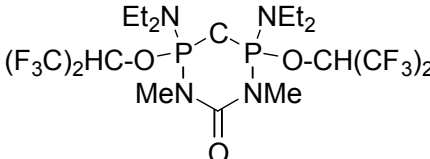
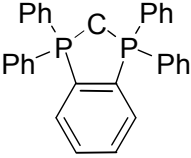
Molekül	Referenz	Molekül	Referenz
	[23]		[283]
	[23]		[44]
	[299]		[44]
	[299]		

Tabelle D2 Übersicht über Rechenschritte der einzelnen Kompositmethoden, die in dieser Arbeit verwendet wurden. Rechnungen mit Korrelationsmethoden verwenden die *frozen-core*-Näherung, falls nicht anders verzeichnet.

	CBS-QB3	CBS-4M	G1	G2	G2MP2	G3MP2B3
Optimierung	B3LYP/CBSB7 ^[b]	HF/3-21G*	HF/6-31G(d)	HF/6-31G(d)	HF/6-31G(d)	B3LYP/6-31G(d)
Frequenzen	B3LYP/CBSB7 ^[b]	HF/3-21G*	HF/6-31G(d)	HF/6-31G(d)	HF/6-31G(d)	B3LYP/6-31G(d)
Skalierungsfaktor	0.99	0.91671	0.8929	0.8929	0.8929	0.96
Nachoptimierung	-	-	MP2(full)/6-31G(d)	MP2(full)/6-31G(d)	MP2(full)/6-31G(d)	-
Energie 1	MP4SDQ/CBSB4 ^[b]	HF/CBSB1 ^[b]	QCISD(T,E4T ^[a])/6-311G(d,p)	QCISD(T,E4T ^[a])/6-311G(d,p)	QCISD(T)/6-311G(d,p)	QCISD(T)/6-31G(d)
Energie 2	CCSD(T)/6-31+G(d')	MP4SDQ/6-31G	MP4SDTQ/6-311+G(d,p)	MP4SDTQ/6-311+G(d,p)	MP2/6-311+G(3df,2p)	MP2/GTMP2Large ^[b]
Energie 3			MP4SDTQ/6-311G(2df,p)	MP4SDTQ/6-311G(2df,p)		
Energie 4				MP2/6-311+G(3df,2p)		
Extrapolation	MP2/CBSB3 ^[b]	MP2/6-31+G(d',p')				
Korrekturterme ^[c]	CBS, CBS-Int, Olii, Spin [212]	CBS, CBS-Int, Oiii, NOA/NOB, Spin [213,214]	HLC(G1) [215]	HLC(G2) [150]	HLC(G2) [216]	HLC(G3MP2B3) [217]
Referenzen						

[a] MP4SDTQ-Rechnung nötig (sonst MP4SDQ).

[b] Basissätze, wie sie im Programmpaket GAUSSIAN03 implementiert sind.

[c] Die einzelnen Korrekturterme sind empirischer Natur und meist systemabhängig.

E Geometrien und Energien der berechneten Moleküle

Die Geometrien in kartesischen Koordinaten und die entsprechenden SCF-Energien der optimierten Moleküle und Fragmente befinden sich auf der beiliegenden CD-ROM.